

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

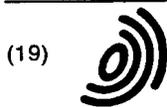
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 654 476 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
24.01.2001 Patentblatt 2001/04

(51) Int Cl.7: C07F 17/00, C08F 10/00,  
C08F 4/642

(21) Anmeldenummer: 94118188.5

(22) Anmeldetag: 18.11.1994

(54) **Metallocene, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihrer Verwendung als Katalysatoren**

Metallocenes, their preparation and use as catalysts

Metalloènes, leur procédé de préparation et utilisation comme catalyseurs

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: 24.11.1993 DE 4340018  
27.12.1993 DE 4344708  
27.12.1993 DE 4344687

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
24.05.1995 Patentblatt 1995/21

(73) Patentinhaber: TARGOR GmbH  
55116 Mainz (DE)

(72) Erfinder:  
• Küber, Frank, Dr.  
D-61440 Oberursel (DE)  
• Aulbach, Michael, Dr.  
D-65719 Hofheim (DE)  
• Bachmann, Bernd, Dr.  
D-65817 Eppstein (DE)  
• Spaleck, Walter, Dr.  
D-65835 Liederbach (DE)  
• Winter, Andreas, Dr.  
D-61479 Glashütten (DE)

(56) Entgegenhaltungen:  
EP-A- 0 528 041

- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 17, 26. Oktober 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 171698x, INOUE, N. ET AL. 'PREPARATION OF TRANSITION METAL COMPOUNDS AS CATALYSTS FOR POLYMERIZATION OF .ALPHA.-OLEFINS' Seite 870 ; & JP-A-0 491 095 (MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.)
- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 12, 21. September 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 112257e, INOUE, N. ET AL. 'PREPARATION OF SYNDIOTACTIC POLYOLEFINS' Seite 12 ; & JP-A-0 485 310 (MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.)
- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 10, 7. September 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 91047u, INOUE, N. ET AL. 'SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE PREPARED WITH METALLOCENE CATALYSTS' Seite 17 ; & JP-A-0 480 214 (MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.)

EP 0 654 476 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf neue Metallocene, die mehr als ein Zentralatom enthalten und vorteilhaft als Katalysatorkomponenten bei der Herstellung von Polyolefinen, insbesondere solchen mit hoher Stereo-

5

regulärität, hoher Molmasse und guter Kornmorphologie, verwendet werden können.

[0002] Aus der Literatur ist die Herstellung von Polyolefinen mit löslichen Metallocenverbindungen in Kombination mit Aluminoxanen oder anderen Cokatalysatoren, die aufgrund ihrer Lewis-Acidität das neutrale Metallocen in ein Kation überführen und stabilisieren können, bekannt.

10

[0003] Lösliche Metallocenverbindungen auf der Basis von Bis(cyclopentadienyl)zirkondialkyl bzw. dihalogenid in Kombination mit oligomeren Aluminoxanen können Ethylen mit guter und Propylen mit mäßiger Aktivität polymerisieren. Man erhält Polyethylen mit enger Molmassenverteilung und mittlerer Molmasse. Das auf diese Weise hergestellte Polypropylen ist ataktisch und hat eine sehr niedrige Molmasse.

15

[0004] Die Herstellung von isotaktischem Polypropylen gelingt mit Hilfe des Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkoniuumdichlorids zusammen mit einem Aluminoxan in einer Suspensionspolymerisation (EP 185 918). Das Polymer besitzt eine enge Molmassenverteilung. Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß bei technisch relevanten Polymerisationstemperaturen nur Polymere mit sehr niedriger Molmasse hergestellt werden können.

20

[0005] Es wurde auch eine spezielle Voraktivierungsmethode des Metallocens mit einem Aluminoxan beschrieben, welche zu einer beachtlichen Steigerung der Aktivität des Katalysatorsystems und zu einer deutlichen Verbesserung der Kornmorphologie des Polymeren führt (EP 302 424). Die Voraktivierung erhöht die Molmasse jedoch nicht wesentlich.

25

[0006] Weiterhin sind Katalysatoren auf der Basis von Ethylenbisindenylhafniumdichlorid und Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid und Methylaluminoxan bekannt, mit denen durch Suspensionspolymerisation höhermolekulare Polypropylene hergestellt werden können (J. Am. Chem. Soc. (1987), 109, 6544). Unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen ist jedoch die Kornmorphologie der derart erzeugten Polymere nicht befriedigend und die Aktivität der eingesetzten Katalysatorsysteme vergleichsweise gering. Außerdem weisen diese Systeme hohe Katalysatorkosten auf, so daß mit diesen Systemen eine kostengünstige Polymerisation nicht möglich ist.

30

[0007] Eine deutliche Steigerung der Molmasse konnte durch die Verwendung von Metallocenen erreicht werden, bei denen die durch eine Brücke fixierten Indenyl-Liganden in 2-Stellung (EP 485 822) oder in 2- und 4-Stellung (EP 530 647) Substituenten tragen.

35

[0008] Eine weitere Steigerung der Molmasse wurde durch die Verwendung von Indenyl-Liganden mit Substituenten in 2-, 4- und 6-Stellung (EP 545 303) sowie aromatischer  $\pi$ -Liganden vom 4,5-Benzoidenyltyp erreicht (EP 549 900).

[0009] Ein Nachteil im Fall der stereospezifischen Polymerisation prochiraler Monomere, z. B. von Propylen, mit Metallocenkatalysatoren ist die relativ niedrige Isotaxie, die sich im Falle von isotaktischem Polypropylen in niedrigen Schmelzpunkten auswirkt. Insbesondere Metallocene mit Substituenten in 2- und 4-Stellung und speziell rac-Dimethylsilylbis(2-Methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniuumdichlorid in Kombination mit Methylaluminoxan liefern im Fall von Propylen ein Polymer mit hoher Isotaktizität und daher hohem Schmelzpunkt (EP 530 647). Eine weitere Steigerung der Schmelzpunkte wurde durch die Verwendung von 4-Aryl substituierten Bisindenylsystemen erreicht (EP 576 970).

40

[0010] Es gibt allerdings auch technische Anwendungen, bei denen niedrige Schmelzpunkte erwünscht sind.

[0011] Ein Nachteil bei der Verwendung löslicher (homogener) Metallocen-Methylaluminoxan-Katalysatorsysteme in Verfahren, bei denen das gebildete Polymer als Feststoff anfällt, ist die Ausbildung von starken Belägen an Reaktorwänden und Rührer. Diese Beläge entstehen durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn das Metallocen, oder Aluminoxan, oder beide gelöst im Suspensionsmedium vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern.

45

[0012] Zur Vermeidung von Reaktorbelägen können Metallocene geträgert werden. Verfahren dazu sind bekannt (EP 578 838). Aus technischen Gründen wäre es vorteilhaft auf den zusätzlichen Verfahrensschritt der Trägerung zu verzichten. Aus EP 528 041 sind zweikernige Metallocene bekannt, die sich zur Herstellung syndiotaktischer Polymere mit niedrigem Molekulargewicht eignen.

50

[0013] Es bestand die Aufgabe, ein Katalysatorsystem zu finden, das die Nachteile des Standes der Technik vermeidet und insbesondere Polymere mit sehr hoher Molmasse und im Fall der stereospezifischen Polymerisation prochiraler Monomere, Polymere mit hoher Stereoregularität in großer Ausbeute liefert.

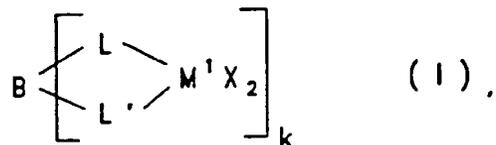
55

[0014] Es wurde nun gefunden, daß Metallocene, die mehr als ein Zentralatom enthalten und eine spezielle Verbrückung aufweisen, geeignete Katalysatoren sind, welche die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile, vermeiden.

[0015] Überraschenderweise wurde weiter gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Metallocene bevorzugt zur Herstellung isotaktischer Polyolefine mit nur geringem extrahierbaren Anteil eignen.

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft somit eine mehrkernige Metallocen-Verbindung der Formel I

5



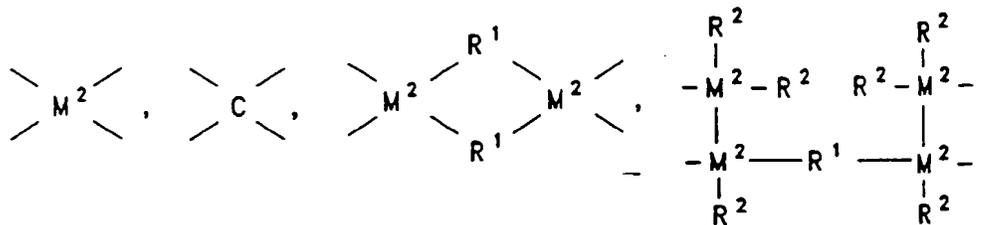
worin

10

M<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems sind, X gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, eine OH-Gruppe, ein Halogenatom oder Pseudohalogen bedeuten, L und L' gleich oder verschieden sind und einen π-Liganden oder O, S, PR<sup>4</sup> oder NR<sup>4</sup>, worin R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub> Aryl steht, bedeuten, k gleich 2 ist, wenn B

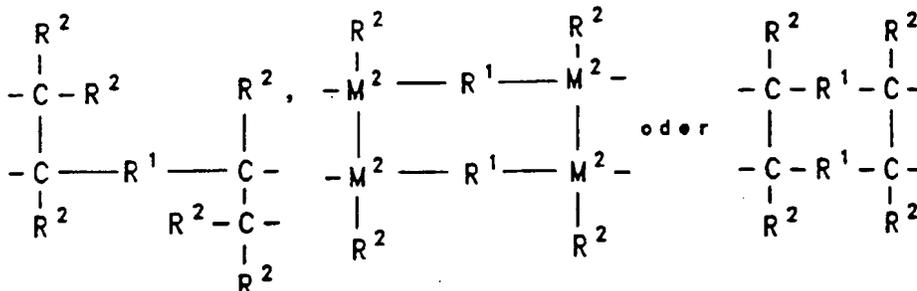
15

20



25

30

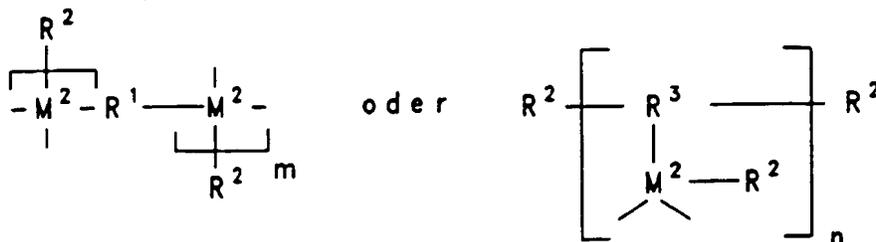


35

40

ist, und k eine ganze Zahl > 2 ist, wenn B

45



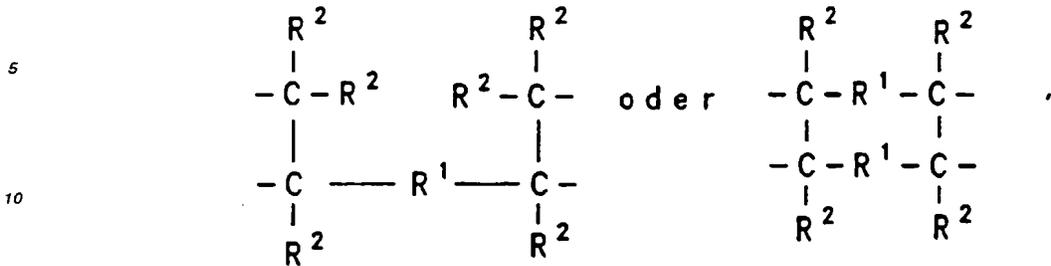
50

55

ist, wobei R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und eine zweibindige kohlenwasserstoffhaltige Verbrückung bedeuten,





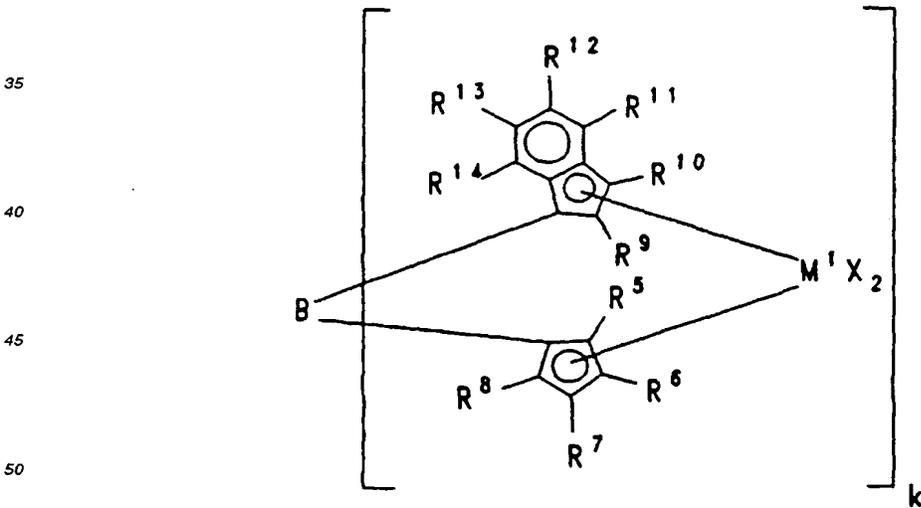


15 wobei die Reste R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und eine zweibindige C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe sind, die linear oder verzweigt sein können, insbesondere 1,2-Ethandiyl, 1,3-Propandiyl, 1,4-Butandiyl, 1,6-Hexandiyl, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-Arylgruppe, insbesondere 1,4-Phenylen, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylaryl-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe, insbesondere p-Xylylen, m-Xylylen, o-Xylylen, eine C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkyl vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-Arylalkenyl-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>14</sub>-Arylalkenylgruppen bedeuten,

20 die Reste R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe insbesondere Methylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkyl, vorzugsweise CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoraryl-, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten und m gleich k-1 ist, und M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn, vorzugsweise Silizium oder Germanium, insbesondere Silizium ist.

25 [0024] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel II

30



Formel II

55 worin

M<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems sind,

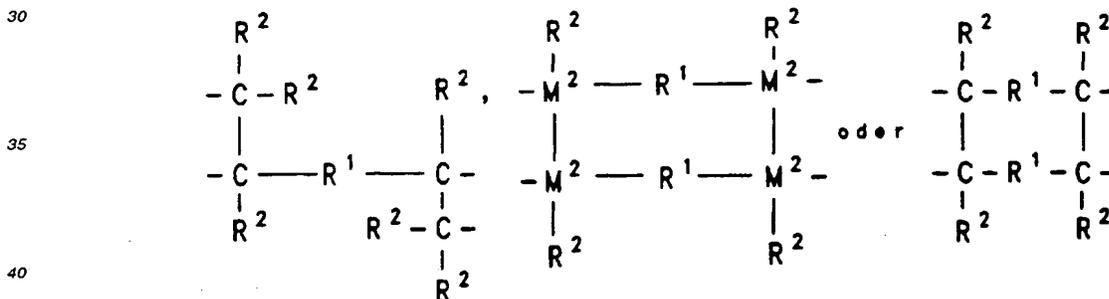
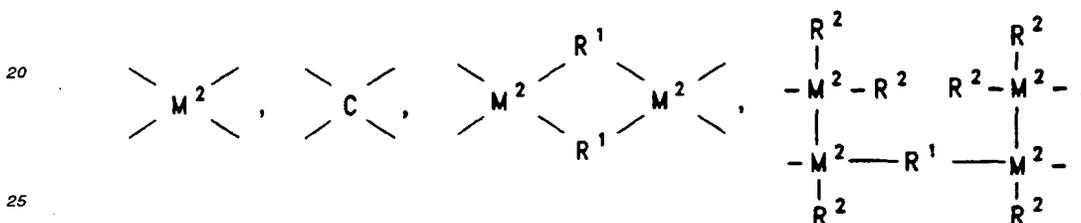
EP 0 654 476 B1

X gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, eine OH-Gruppe, ein Halogenatom oder Pseudohalogen bedeuten,

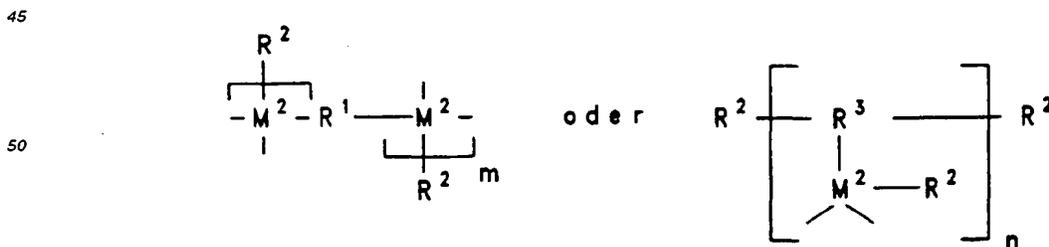
5 die Reste R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, einen -NR<sup>15</sup><sub>2</sub>-, -SR<sup>15</sup>-, -OSiR<sup>15</sup><sub>3</sub>-, -SiR<sup>15</sup><sub>3</sub>- oder -PR<sup>15</sup><sub>2</sub>-Rest bedeuten, worin R<sup>15</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist, oder zwei oder mehr benachbarte Reste R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

10 R<sup>9</sup> bis R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, einen -NR<sup>15</sup><sub>2</sub>-, -SR<sup>15</sup>-, -OSiR<sup>15</sup><sub>3</sub>-, -SiR<sup>15</sup><sub>3</sub>- oder -PR<sup>15</sup><sub>2</sub>-Rest bedeuten, worin R<sup>15</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist, oder zwei oder mehr benachbarte Reste R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

15 k gleich 2 ist, wenn B



ist, und k eine ganze Zahl  $\geq 2$  ist, wenn B



ist, wobei

EP 0 654 476 B1

R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und eine zweibindige kohlenwasserstoffhaltige C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Verbrückung bedeuten, die Reste R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen kohlenwasserstoffhaltigen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Rest bedeuten,  
 R<sup>3</sup> ein dreibindiger kohlenwasserstoffhaltiger C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Rest ist, und n gleich k und m gleich k-1 ist und  
 M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

[0025] Für Verbindungen der Formel II gilt besonders bevorzugt, daß

M<sup>1</sup> gleich oder verschieden Zirkonium oder Hafnium sind,  
 die Reste X gleich sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten, R<sup>5</sup> bis R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe oder einen SiR<sup>15</sup><sub>3</sub>-Rest, worin R<sup>15</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe ist, bedeuten, oder die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> und/oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden, R<sup>9</sup> bis R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe bedeuten, oder R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> und/oder zwei oder mehr benachbarte Reste R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> zusammen mit den sie verbindenden Atomen, ein aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden, k gleich 2 ist,

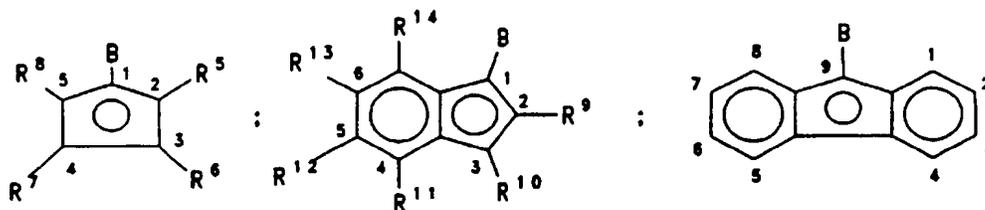
B



ist, wobei M<sup>2</sup> Silizium ist, R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und eine zweibindige lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, insbesondere 1,2-Ethandiyl, 1,3-Propandiyl, 1,4-Butandiyl oder 1,6-Hexandiyl bedeuten und die Reste R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe bedeuten.

[0026] Zur Herstellung von isotaktischen Polyolefinen werden bevorzugt Verbindungen der Formel II eingesetzt, die zwei Indenylgruppen als Liganden aufweisen. Besonders bevorzugt sind hierzu solche Verbindungen der Formel II bei denen die Indenylgruppen in 2-, 2,4-, 2,6-, 2,4,6-, 2,4,5-, 2,4,5,6- und 2,5,6-Stellung substituiert sind, wobei die 2-Position bevorzugt durch einen C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest substituiert ist und die 4-, 5- bzw. 6-Position durch C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylreste, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylreste oder durch eine Anellierung in 4,5- oder 4,5,6-Stellung substituiert sind. Der Begriff Ringsystem umfaßt also substituierte und unsubstituierte Ringsysteme.

[0027] Für den Substitutionsort gilt folgende Nomenklatur:



Bevorzugte Liganden sind:

1-indenyl, 2-alkyl-4-aryl-1-indenyl, 2,4-dialkyl-1-indenyl, 2,4-diaryl-1-indenyl, 2,4,6-trialkyl-1-indenyl, 1-alkyl- $\alpha$ -acenaphth-1-indenyl, 1-alkyl-4,5-benzo-1-indenyl, 2,5-dialkyl-1-indenyl, 2,5,6-trialkyl-1-indenyl, 2,4,5-trialkyl-1-indenyl, 2-alkyl-1-indenyl, 2-aryl-1-indenyl, 2,6-dialkyl-4-aryl-1-indenyl, 2-alkyl-5-aryl-1-indenyl, 2-alkyl-5,6-diaryl-1-indenyl, 2-alkyl-4,5-diaryl-1-indenyl, 2-alkyl-4,6-diaryl-1-indenyl, fluorenyl, 2,7-dialkyl-fluorenyl, oder 4-alkylfluorenyl, 2-alkyl-

EP 0 654 476 B1

1-cyclopentadienyl, 2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl, 2,4,5-trialkyl-1-cyclopentadienyl, 2-Si(trialkyl)-1-cyclopentadienyl, 2-Si(trialkyl)-4-alkyl-1-cyclopentadienyl, 2-Si(trialkyl)-4,5-dialkyl-1-cyclopentadienyl, 2-alkyl-4-aryl-1-cyclopentadienyl, 2,5-alkyl-4-aryl-1-cyclopentadienyl, 2,4-alkyl-5-aryl-1-cyclopentadienyl, 2-aryl-1-cyclopentadienyl, 2-aryl-4-alkyl-1-cyclopentadienyl, 2-aryl-4,5-alkyl-1-cyclopentadienyl oder 2-alkyl-4,5-aryl-1-cyclopentadienyl.

5 [0028] Die folgenden Beispiele sollen die in der allgemeinen Formel I beschriebenen Verbindungen näher erläutern. Sie erheben aber keinen Anspruch auf Vollständigkeit:

- 1,6-{Bis[methylsilyl-(fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 10 1,6-{Bis[methylsilyl-(fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(indenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(indenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2,7-di-tert.-butyl-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 15 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(4-phenyl-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenylindenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(fluorenyl)(3-phenyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 20 1,6-{Bis[methylsilyl-(indenyl)(3-phenyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 25 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 30 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(indenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 35 1,2-{Bis[methylsilyl-(fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(indenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2,7-di-tert.-butyl-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 40 1,2-{Bis[methylsilyl-(4-phenyl-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenylindenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(fluorenyl)(3-phenyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(indenyl)(3-phenyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 45 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 50 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylden[(fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylden[(indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 55 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylden[(fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylden[(indenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylden[(fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylden[(indenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],

EP 0 654 476 B1

- 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2,7-di-tert.-butyl-fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-methyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(4-phenyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 5 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-methyl-4-phenylindenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(fluorenyl)(3-phenyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(indenyl)(3-phenyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 10 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 15 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diylliden[(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 20 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(fluorenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(fluorenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(indenyl)(3-methyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(fluorenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 25 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(indenyl)(3-isopropyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2,7-di-tert.-butyl-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-methyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 30 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(4-phenyl-indenyl)(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-methyl-4-phenylindenyl)(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(fluorenyl)(3-phenyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(indenyl)(3-phenyl-cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid],  
 35 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)-(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)-(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 40 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diylliden[(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid],  
 50 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 55 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,

EP 0 654 476 B1

- 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 5 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,
- 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 10 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 15 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,
- 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 20 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 25 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[ethylsilyl-bis(2-ethyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 30
- 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 35 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 40 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[ethylsilyl-bis(2-ethyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,
- 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,  
 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,  
 45 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,  
 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,  
 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,  
 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,  
 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,  
 50 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,  
 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,  
 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,  
 1,3-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid]}propan,
- 55 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyilden[bis(indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyilden[bis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyilden[bis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyilden[bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],

EP 0 654 476 B1

- 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid],  
 5 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[bis(2-methyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid],
- 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[bis(indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[bis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 10 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[bis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[bis(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 15 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[bis(2-methyl- $\alpha$ -acenaphthindenyl)zirkoniumdichlorid],
- 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[bis(indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 20 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[bis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 25 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl- $\alpha$ -acenaphthindenyl)zirkoniumdichlorid],
- 30 1,4-Dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetraphenyl-benzol-1,4-diyliiden[bis(indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetraphenyl-benzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetraphenyl-benzol-1,4-diyliiden[bis(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetraphenyl-benzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 35 1,4-Dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetraphenyl-benzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetraphenyl-benzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetraphenyl-benzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid],  
 40 1,4-Dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetraphenyl-benzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetraphenyl-benzol-1,4-diyliiden[bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disila-2,3,5,6-tetraphenyl-benzol-1,4-diyliiden[bis(2-methyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoniumdichlorid],
- 45 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(indenyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 50 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,  
 1,6-{Bis[methylsilyl(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)-zirkoniumdichlorid]}hexan,
- 55 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(indenyl)-zirkoniumdichlorid]-ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid]}ethan,  
 1,2-{Bis(methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkoniumdichlorid)}ethan,

EP 0 654 476 B1

- 1,2-{Bis(methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-(1-naphthyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid}ethan,  
 1,2-{Bis(methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid}}ethan  
 1,2-{Bis(methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid}}ethan,  
 1,2-{Bis(methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid}}ethan,  
 5 1,2-{Bis(methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid}}ethan  
 1,2-{Bis(methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-4-(1-naphthyl)indenyl)-zirkoniumdichlorid}}ethan,  
 1,2-{Bis(methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)-zirkoniumdichlorid}}ethan,  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(indenyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid],  
 10 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)zirkoniumdichlo-  
 rid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlo-  
 15 rid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Disilacyclohexan-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl- $\alpha$ -methyl-acenaphth-indenyl)zirkonium-  
 dichlorid],  
 20  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlo-  
 rid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 25 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoni-  
 umdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoni-  
 umdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoni-  
 30 umdichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkonium-  
 dichlorid],  
 9,10-Dihydro-9,10-disilaanthracen-9,10-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkoni-  
 umdichlorid],  
 35  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(indenyl)-zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-(1-naphthyl-indenyl)zirkonium-  
 40 dichlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4-isopropyl-indenyl)zirkoniumdi-  
 chlorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkonium-  
 dichlorid]  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdich-  
 45 lorid],  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlo-  
 rid] und  
 1,4-Dihydro-1,4-disilabenzol-1,4-diyliiden[(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl- $\alpha$ -acenaphth-indenyl)zirkonium-  
 50 dichlorid].

[0029] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Metallocene soll durch das nachfolgende Reaktionsschema veranschaulicht werden.

55





dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

[0045] Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew. %, jeweils bezogen auf die Gesamtlösungsmenge. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von  $10^{-4}$  - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierung beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78 bis 100°C, vorzugsweise 0 bis 70°C.

[0046] Mit Hilfe des Metallocens kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

[0047] Zur Steuerung der Kornmorphologie kann das Metallocen auch auf einen Träger aufgebracht werden. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminoxan oder andere anorganische Trägermaterialien wie beispielsweise Magnesiumchlorid. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form. Die Herstellung eines geträgerten Katalysators kann beispielsweise wie in EP 578 838 beschrieben durchgeführt werden.

[0048] Bei Verwendung der obengenannten Cokatalysatoren besteht der eigentliche (aktive) Polymerisationskatalysator aus dem Reaktionsprodukt von Metallocen und einer der genannten Verbindungen. Daher wird zunächst dieses Reaktionsprodukt bevorzugt außerhalb des Polymerisationsreaktors in einem separaten Schritt unter Verwendung eines geeigneten Lösemittels hergestellt.

[0049] Zur Entfernung von im Olefin vorhandenen Katalysatorgiften ist eine Reinigung mit einem Aluminiumalkyl, beispielsweise Trimethylaluminium oder Triethylaluminium vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder abgetrennt.

[0050] Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von -60 bis 250°C, vorzugsweise 30 bis 100°C, besonders bevorzugt 50 bis 80°C, durchgeführt.

[0051] Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

[0052] Dabei wird das Metallocen in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  mol pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen verwendet. Die anderen genannten Cokatalysatoren werden in etwa äquimolaren Mengen zum Metallocen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

[0053] Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff, als solcher sei beispielsweise Propan, Butan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, genannt. Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraktion benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

[0054] Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

[0055] Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

[0056] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind zur Herstellung von Halbzeugen und extrudierten Formteilen wie Folien, Platten oder Grobholikörpern (z.B. Rohre) geeignet. Es können bei geeigneter Wahl der Monomere auch Kautschuke oder Elastomere hergestellt werden.

[0057] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die beschriebenen Metallocene im technisch besonders interessanten Temperaturbereich von 50 bis 80°C bei hohen Katalysatoraktivitäten Polymere mit sehr hoher Molmasse, im Fall prochiraler Monomere sehr hoher Molmasse und sehr hoher Stereotaktizität erzeugen. Außerdem kann bei der Metallocensynthese auf eine aufwendige Isomerentrennung verzichtet werden.

[0058] Das erfindungsgemäße Metallocen zeichnet sich insbesondere dadurch aus, daß im Fall der stereospezifischen Polymerisation prochiraler Olefine, beispielsweise von Propylen, Polymere mit hoher Stereoregularität und Molekulargewicht erhalten werden. Insbesondere im Fall der isospezifischen Polymerisation von Propylen erhält man isotaktisches Polypropylen mit hohen isotaktischen Sequenzlängen und hohem Schmelzpunkt.

[0059] Weist das erfindungsgemäße Metallocen verschiedenartige Zentralatome auf, gelangt man zu Polyolefinen mit breiter, bi- oder polymodaler Molmassenverteilung.

[0060] Darüber hinaus können mit dem erfindungsgemäßen Metallocen Reaktorbeläge vermieden werden, ohne daß dafür eine Trägerung vorgenommen werden müßte.

[0061] Außerdem eignet sich das erfindungsgemäße Metallocen zur Herstellung von ethylenhaltigen Copolymeren wie Kautschuken oder Elastomeren mit hohem Comonomeranteil und besonders regelmäßigem Comonomereinbau.

EP 0 654 476 B1

[0062] Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

[0063] Alle Glasgeräte wurden im Vakuum ausgeheizt und mit Argon gespült. Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Schlenkgefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden unter Argon jeweils frisch über Na/K-Legierung destilliert und in Schlenk-Gefäßen aufbewahrt.

5 [0064] Die Ermittlung des Al/CH<sub>3</sub>-Verhältnisses im Aluminoxan erfolgte durch Zersetzung der Probe mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Bestimmung des Volumens der entstehenden Hydrolysegase unter Normalbedingungen sowie durch komplexometrische Titration des Aluminiums in der dann gelösten Probe nach Schwarzenbach.

[0065] Toluol lösliches Methylaluminoxan wurde für die Beispiele zur Suspensionspolymerisation und zur Massepolymerisation mit ungeträgertem Metalloccen als 10 Gew.-%ige Toluol-Lösung eingesetzt und enthielt gemäß Aluminium-Bestimmung 36 mg Al/cm<sup>3</sup>. Der mittlere Oligomerisationsgrad gemäß Gefrierpunktserniedrigung in Benzol betrug n = 20. Für das Toluol lösliche Methylaluminoxan wurde ein Verhältnis Al : CH<sub>3</sub> = 1 : 1,55 ermittelt.

10 [0066] Es bedeuten:

VZ = Viskositätszahl in cm<sup>3</sup>/g

15 M<sub>w</sub> = Molmassengewichtsmittel in g/mol (ermittelt durch Gelpermeationschromatographie)

M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = Molmassendispersität

Schmp. = Schmelzpunkt in °C (ermittelt mit DSC, 20°C/min Aufheiz-/Abkühlgeschwindigkeit)

II = Isotaktischer Index (II = mm + 1/2 mr, ermittelt durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie)

MFI 230/5 = Schmelzindex, gemessen nach DIN 53735; in dg/min

20 SD = Polymerschüttdichte in g/dm<sup>3</sup>.

[0067] Synthese der in den Polymerisationsbeispielen verwendeten Metallocene (die eingesetzten Edukte sind kommerziell erhältlich):

25 A. 1,6-[Bis(methylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid)] hexan (1)

[0068] Zu einer Lösung von 20 g (97 mmol) 2-Methyl-7-phenyl-inden in 200 ml O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-freiem Toluol und 10 ml sauerstoff- und wasserfreiem THF unter einer Argon-Atmosphäre wurden bei Raumtemperatur 36,1 ml (97 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden auf 80°C erhitzt. Anschließend wurden bei 0 bis 5°C 7,6 g (24,3 mmol) 1,6-Bis(methyldichlorosilyl)hexan in 10 ml Toluol innerhalb von 30 Minuten zugetropft und 1,5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wurden 100 ml Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase vom Lösemittel befreit. Nach Filtration über 200 g Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5:1) wurden 11,7 g (48 %) des Ligandsystems als zähflüssiges Öl erhalten.

35 [0069] Zu einer Lösung von 11,7 g (12 mmol) Ligand in 150 ml sauerstoff- und wasserfreiem Diethylether wurden unter einer Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur 22 ml (59 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan über ein G3-Schlenkfrötte filtriert. Das Tetralithiumsalz wurde mehrere Stunden im Vakuum einer Ölpumpe bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei -78°C zu einer Suspension von 5,5 g (24 mmol) Zirkontetrachlorid in 200 ml sauerstoff- und wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Das Kältebad wurde entfernt und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine G3-Schlenkfrötte filtriert, das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen. Anschließend wurde aus Toluol bei -30°C umkristallisiert. Es wurden 7,3 g (47 %) 1 als Isomerenmischung in Form eines gelben amorphen Feststoffs erhalten.

45 <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz), CDCl<sub>3</sub>: 6,8 bis 7,8 (m, 36 H, arom. H und β-H-Inden); 2,1 und 2,3 (2 m, 12 H, CH<sub>3</sub>-Inden); 1,2 bis 2,0 (m, 18 H, 4CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Si und CH<sub>3</sub>Si). Massenspektrum: 1306 M<sup>+</sup>, korrektes Zerfallsmuster.

B. 1,2-[Bis(methylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid)] ethan (2)

50 [0070] Zu einer Lösung von 20 g (97 mmol) 2-Methyl-7-phenyl-inden in 200 ml sauerstoff- und wasserfreiem Toluol und 10 ml O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-freiem THF unter einer Argon-Atmosphäre wurden bei Raumtemperatur 36,1 ml (97 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden auf 80°C erhitzt. Anschließend wurden bei 0 bis 5°C 6,2 g (24,2 mmol) 1,2-Bis(methyldichlorosilyl)ethan in 10 ml Toluol innerhalb von 30 Minuten zugetropft und 1,5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Zur Aufarbeitung wurden 100 ml Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase vom Lösemittel befreit. Nach Filtration über 200 g Kieselgel (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5:1) wurden 11,8 g (52 %) des Ligandsystems als zähflüssiges Öl erhalten.

55 [0071] Zu einer Lösung von 10,8 g (11 mmol) Ligand in 150 ml sauerstoff- und wasserfreiem Diethylether wurden

## EP 0 654 476 B1

unter einer Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur 21,5 ml (57,6 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan über ein G3-Schlenkfrötte filtriert. Das Tetralithiumsalz wurde mehrere Stunden im Vakuum einer Ölpumpe bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei -78°C zu einer Suspension von 5,4 g (23 mmol) Zirkontetrachlorid in 200 ml sauerstoff- und wasserfreiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Das Kältebad wurde entfernt und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine G3-Schlenkfrötte filtriert, das Filtrat im Vakuum vom Lösemittel befreit und der Rückstand mehrmals mit Hexan gewaschen. Anschließend wurde aus Toluol bei -30°C umkristallisiert. Es wurden 5,6 g (39 %) 2 als Isomerenmischung in Form eines gelben amorphen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz), CDCl<sub>3</sub>: 6,9 bis 7,8 (m, 36 H, arom. H und β-H-Inden); 2,3 und 2,5 (2 m, 12 H, CH<sub>3</sub>-Inden); 1,2 bis 1,7 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>Si und CH<sub>3</sub>Si). Massenspektrum: 1250 M<sup>+</sup>, korrektes Zerfallsmuster.

C. 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methylindenyl)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]zirkoniumdichlorid} hexan (3)

**[0072]** Zu einer Lösung von 15 g (73 mmol) 2-Methyl-7-phenyl-inden in 150 ml Toluol und 10 ml THF unter wurden bei Raumtemperatur 27 ml (73 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden auf 80°C erhitzt. Anschließend wurden bei 0 bis 5°C 11,2 g (36 mmol) 1,6-Bis(methyldichlorosilyl)hexan in 10 ml Toluol innerhalb von 2 Minuten zugetropft und 1,5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Lösemittel wurden entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen und anschließend ausgefallenes LiCl abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde bei Raumtemperatur eine Suspension von 2-Methylindenyl-lithium (hergestellt durch Umsetzung von 9,5 g (73 mmol) 2-Methylinden in 100 ml Toluol und 20 ml THF bei Raumtemperatur mit 27 ml (73 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol und 1 Stunde nachrühren bei 50°C) innerhalb von 30 Minuten zugetropft und anschließend noch 2 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit 50 ml Wasser gewaschen. Die Lösemittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an 500 g Kieselgel (Hexan/Methylenchlorid 1:1) gereinigt. Es wurden 7,3 g (24 %) des unsymmetrischen Ligandensystems von Verbindung 3 als sehr zähflüssiges Öl erhalten.

**[0073]** Zu einer Lösung von 7,1 g (8,4 mmol) des Ligandensystems von Verbindung 3 in 50 ml Diethylether wurden bei Raumtemperatur 15 ml (40 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan über ein G3-Schlenkfrötte filtriert. Das Tetralithiumsalz wurde mehrere Stunden im Vakuum einer Ölpumpe bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei -78°C zu einer Suspension von 3,7 g (16 mmol) Zirkontetrachlorid in 50 ml O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O-freiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben. Das Kältebad wurde entfernt und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine G3-Schlenkfrötte filtriert, der Rückstand mit insgesamt 200 ml Methylenchlorid nachextrahiert und die vereinigten Filtrate im Vakuum weitgehend vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde mehrmals mit Hexan/Methylenchlorid 1:1 gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurden 4,2 g (43 %) von Verbindung 3 als gelber amorpher Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,7 bis 8,0 (m, 28 H, arom. H und β-IndH); 2,1 und 2,3 (2 m, 12 H, CH<sub>3</sub>-Inden); 1,2 - 2,0 (m, 18 H, 4CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Si und CH<sub>3</sub>Si).

D. 1,2-{Bis[methylsilyl-(indenyl)(2-methyl-4-phenyl-indenyl)]zirkoniumdichlorid}ethan (4)

**[0074]** Zu einer Lösung von 15 g (73 mmol) 2-Methyl-7-phenyl-inden in 150 ml Toluol und 8 ml THF wurden bei Raumtemperatur 27 ml (73 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden auf 80°C erhitzt. Anschließend wurden bei 0 bis 5°C 11,2 g (36 mmol) 1,2-Bis(methyldichlorosilyl)ethan in 10 ml Toluol innerhalb von 2 Minuten zugetropft und 1,5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Lösemittel wurden entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen und anschließend ausgefallenes LiCl abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde bei Raumtemperatur eine Suspension von Indenyl-lithium (hergestellt durch Umsetzung von 8,5 g (73 mmol) Inden in 100 ml Toluol und 20 ml THF bei Raumtemperatur mit 27 ml (73 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol und 1 Stunde nachrühren bei 50°C) innerhalb von 30 Minuten zugetropft und anschließend noch 2 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit 50 ml Wasser gewaschen. Die Lösemittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an 500 g Kieselgel (Hexan/Methylenchlorid 1:1) gereinigt. Es wurden 9,3 (31 %) des unsymmetrischen Ligandensystems von Verbindung 4 als sehr zähflüssiges Öl erhalten.

**[0075]** Zu einer Lösung von 9,1 g (11 mmol) des Ligandensystems von Verbindung 4 in 150 ml Diethylether wurden bei Raumtemperatur 17 ml (46 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, das Lösemittel im Vakuum entfernt

## EP 0 654 476 B1

und der Rückstand mit Hexan über ein G3-Schlenkfrötte filtriert. Das Tetralithiumsalz wurde mehrere Stunden im Vakuum einer Ölpumpe bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension von 4,9 g (21 mmol) Zirkontetrachlorid in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Das Kältebad wurde entfernt und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine G3-Schlenkfrötte filtriert, der Rückstand mit insgesamt 400 ml

Methylenchlorid nachextrahiert und die vereinigten Filtrate im Vakuum weitgehend vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde mehrmals mit je 10 ml Methylenchlorid gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurden 4,3 g (34 %) von Verbindung 4 als gelber amorpher Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,9 - 7,8 (m, 28 H, arom. H und  $\beta$ -IndH); 6,3 (m, 2H,  $\alpha$ -IndH), 2,4 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ -Inden); 1,2 - 2,0 (m, 18 H,  $4\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Si}$  und  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

E. 1,6-[Bis(methylsilyl-(2,3,5-trimethyl-cyclopentadienyl))(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-zirkoniumdichlorid]hexan (5)

**[0076]** Zu einer Lösung von 15 g (73 mmol) 2-Methyl-7-phenyl-inden in 150 ml Toluol und 8 ml THF wurden bei Raumtemperatur 27 ml (73 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zuge-  
tropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden auf  $80^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Anschließend wurden bei 0 bis  $5^{\circ}\text{C}$  11,2 g (36 mmol) 1,6-Bis(methylchlorosilyl)hexan in 10 ml Toluol innerhalb von 2 Minuten zugetropft und 1,5 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Lösemittel wurden entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen und anschließend ausgefallenes  $\text{LiCl}$  abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde bei Raumtemperatur eine Suspension von 1,2,4-Trimethylcyclopentadienyllithium (hergestellt durch Umsetzung von 7,9 g (73 mmol) 1,2,4-Trimethylcyclopentadien in 100 ml Toluol und 20 ml THF bei Raumtemperatur mit 27 ml (73 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol und 1 Stunde nachrühren bei Raumtemperatur) innerhalb von 30 Minuten zugetropft und anschließend noch 2 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit 50 ml Wasser gewaschen. Die Lösemittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an 700 g Kieselgel (Hexan/AcOEt 5:1) gereinigt. Es wurden 13,5 g (47 %) des Ligandensystems von Verbindung 5 als sehr zähflüssiges Öl erhalten.

**[0077]** Zu einer Lösung von 13 g (16,5 mmol) des Ligandensystems von Verbindung 5 in 150 ml Diethylether wurden bei Raumtemperatur 26 ml (70 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan über ein G3-Schlenkfrötte filtriert. Das Tetralithiumsalz wurde mehrere Stunden im Vakuum einer Ölpumpe bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension von 7,5 g (32 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Das Kältebad wurde entfernt und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine G3-Schlenkfrötte filtriert, der Rückstand mit insgesamt 100 ml Methylenchlorid nachextrahiert und die vereinigten Filtrate im Vakuum weitgehend vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde mehrmals mit Hexan gewaschen und anschließend getrocknet. Es wurden 6,1 g (36 %) von Verbindung 5 als gelber amorpher Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,9 bis 8,0 (m, 18 H, arom. H und  $\beta$ -IndH), 6,4 (s, 1H, H-Cp), 1,9 bis 2,2 (m, 24 H,  $\text{CH}_3$ -Ind und -Cp), 1,2 bis 2,0 (m, 18H,  $4\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Si}$  und  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).

F. 1,6-[Bis(methylsilyl-(3-isopropyl-cyclopentadienyl))(fluorenyl)zirkoniumdichlorid]hexan (6)

**[0078]** Zu einer Lösung von 10 g (60 mmol) Fluoren in 100 ml Toluol und 10 ml Diethylether wurden bei Raumtemperatur 22 ml (60 mmol) einer 22 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden auf  $80^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Anschließend wurden bei 0 bis  $5^{\circ}\text{C}$  7,8 g (30 mmol) 1,6-Bis(methylchlorosilyl)hexan in 10 ml Toluol innerhalb von 2 Minuten zugetropft und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Lösemittel wurden entfernt und der Rückstand in Toluol aufgenommen und anschließend ausgefallenes  $\text{LiCl}$  abfiltriert. Zu dem Filtrat wurde bei Raumtemperatur eine Suspension von Isopropylcyclopentadienyllithium (hergestellt durch Umsetzung von 6,5 g (60 mmol) Isopropylcyclopentadien in 100 ml Toluol und 10 ml Diethylether bei Raumtemperatur mit 22 ml (60 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol und 1 Stunde nachrühren bei Raumtemperatur) innerhalb von 30 Minuten zugetropft und anschließend noch 2 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 100 ml Wasser versetzt, die Phasen getrennt und die organische Phase mit 50 ml Wasser gewaschen. Die Lösemittel wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Chromatographie an 700 g Kieselgel (Hexan/Methylenchlorid 10:1) gereinigt. Es wurden 13,3 (63 %) des Ligandensystems von Verbindung 6 als sehr zähflüssiges Öl erhalten.

Zu einer Lösung von 13 g (18 mmol) des Ligandensystems von Verbindung 6 in 150 ml Diethylether wurden bei Raumtemperatur 30 ml (80 mmol) einer 20 %igen Lösung von Butyllithium in Toluol im Verlauf von 30 Minuten zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde noch 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan über ein G3-Schlenkfrötte filtriert. Das Tetralithiumsalz wurde mehrere Stunden im Vakuum einer Ölpumpe bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einer Suspension von 8,15 g (35 mmol)

## EP 0 654 476 B1

Zirkoniumtetrachlorid in 150 ml Methylenchlorid gegeben. Das Kältebad wurde entfernt und 1 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über eine G3-Schlenkfrötte filtriert, der Rückstand mit insgesamt 300 ml Methylenchlorid nachextrahiert und die vereinigten Filtrate im Vakuum auf ca. 1/3 ihres Volumens eingeeengt. Bei -20°C kristallisierten daraus 4,6 g (27 %) von Verbindung 6 als gelber amorpher Feststoff.

5 <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,1 bis 8,2 (m, 16 H, arom. H), 5,5, 5,7, 6,3 (3m, 6H, H-Cp), 2,9 (m, 2H, i-Propyl), 1,0 bis 2,0 (m, 30 H, 4CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Si, CH<sub>2</sub>Si und CH<sub>3</sub>-i-Propyl).

G. 1,6-{Bis[methylsilyldiindenyl]zirkoniumdichlorid}hexan (7)

10 **[0079]** 20 g (172 mmol) Inden, 64,2 ml (172 mmol) Butyllithium (20 %ig in Toluol) und 12,8 g (42 mmol) 1,6-Bis(methyldichlorosilyl)hexan wurden analog Beispiel A umgesetzt. Nach Filtration über 250 g Kieselgel (Hexan/Methylenchlorid 5:1) wurden 14,1 g (53 %) des Ligandensystems als zähflüssiges Öl erhalten. 14,0 g (22 mmol) Ligandensystem, 37,3 ml (100 mmol) Butyllithium (20 %ig in Toluol) und 10,1 g (44 mmol) Zirkoniumtetrachlorid wurden analog der Komplexsynthese in Beispiel A umgesetzt. Aus Toluol fielen bei -30°C 9,0 g (43 %) 3 als gelbes amorphes Isomeren-

15 gemisch aus.  
<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,8 bis 7,6 (m, 20 H, arom. H und β-H-Inden); 6,0 bis 6,2 (m, 4H, α-H-Inden); 1,2 bis 2,0 (m, 12 H, 4 CH<sub>2</sub> und 2 CH<sub>2</sub>Si); 0,9 bis 1,3 (3 s, breit, 6 H, Si-CH<sub>3</sub>). Massenspektrum: 951 M<sup>+</sup>, korrektes Zerfallsmuster.

H. 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid]hexan (8)

20 **[0080]** Entsprechend Beispiel A wurden aus 57,8 g (320 mmol) 2-Methyl-4,5-benzoinden, 119 ml (320 mmol) Butyllithium (20 %ig in Toluol) und 25 g (80 mmol) 1,6-Bis(methyldichlorosilyl)hexan nach wäßriger Aufarbeitung und Chromatographie 30,2 g (43 %) des Ligandensystems als zähflüssiges Öl erhalten. 29,6 g (33 mmol) 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzoinden)]}hexan wurden entsprechend Beispiel A mit 50 ml (134 mmol) Butyllithium (20 %ig in

25 Toluol und 13,3 g (57 mmol) Zirkoniumtetrachlorid umgesetzt. Nach Abfiltration des Lithiumchlorids und Umkristallisation des Rohproduktes erhält man 12,4 g (35%) als Isomerenmisch.  
<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,0 - 6,9 (m, 28 H, arom. H und β-H-Inden); 2,3 - 2,2 (je m, 12 H, Me-Inden); 1,6 - 1,2 (m, 18 H, 6 CH<sub>2</sub> und 2 CH<sub>3</sub>Si). Massenspektrum: 1207 M<sup>+</sup>, korrektes Zerfallsmuster.

30 I. 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid]ethan (9)

**[0081]** Entsprechend Beispiel A wurden aus 72,7 g (403 mmol) 2-Methyl-4,5-benzoinden, 150 ml (403 mmol) Butyllithium (20 %ig in Toluol) und 23,5 g (92 mmol) 1,2-Bis(methyldichlorosilyl)ethan nach wäßriger Aufarbeitung und Chromatographie 29,8 g (39 %) des Ligandensystems als zähflüssiges Öl erhalten. 15,7 g (19 mmol) 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzoinden)]}ethan wurden entsprechend Beispiel B mit 30 ml (80 mmol) Butyllithium (20 %ig in

35 Toluol und 8,8 g (38 mmol) Zirkoniumtetrachlorid umgesetzt. Nach Abfiltration von Lithiumchlorid und Umkristallisation des Rohproduktes erhält man 13,5 g (62%) als Isomerenmisch.  
<sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,0 - 6,9 (m, 28 H, arom. H und β-H-Inden); 2,3 - 2,2 (je m, 12 H, Me-Inden); 1,4 - 1,2 (m, 10 H, 2 CH<sub>2</sub> und 2 SiCH<sub>3</sub>). Massenspektrum: 1151 M<sup>+</sup>, korrektes Zerfallsmuster.

40 Polymerisationsbeispiele:  
Beispiel 1

45 **[0082]** Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminolanlösung zugegeben und der Ansatz bei 30°C gerührt. Parallel dazu wurden 3,4 mg des Metallocens 1 in 20 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminolanlösung (23 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen zur Reaktion gebracht. Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben, durch Wärmezufuhr auf die Polymerisationstemperatur von 50°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem durch Kühlung 1 Stunde bei 50°C gehalten. Durch Zusatz von 20 ml Isopropanol wurde die Polymerisation gestoppt, das überschüssige Monomer abgegast und das Polymer im Vakuum getrocknet. Es wurden 0,17 kg Polypropylen erhalten.

50 **[0083]** Die Katalysatoraktivität betrug 50 kgPP/g Metallocen \* h. VZ = 1041 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 154°C; der mit Heptan extrahierbare Anteil beträgt 1,3 %; Mw/Mn = 6,4.

55 Beispiel 2

**[0084]** Die Polymerisation aus Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß 4,3 mg des Metallocens 1

## EP 0 654 476 B1

verwendet wurden und die Polymerisationstemperatur 60°C betrug. Es wurden 0,45 kg Polypropylen erhalten.

[0085] Die Katalysatoraktivität betrug 105 kgPP/g Metalloccen \* h. VZ = 764 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 154°C; der mit Heptan extrahierbare Anteil beträgt 1,9 %; Mw/Mn = 2,9.

### 5 Beispiel 3

[0086] Die Polymerisation aus Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß 4,4 mg des Metalloccens 1 verwendet wurden und die Polymerisationstemperatur 70°C betrug. Es wurden 1,08 kg Polypropylen erhalten. Der Reaktor zeigt nur sehr dünne Beläge an Innenwand und Rührer.

10 [0087] Die Katalysatoraktivität betrug 245 kgPP/g Metalloccen \* h. VZ = 518 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 153°C; der mit Heptan extrahierbare Anteil beträgt 2,4 %; Mw/Mn = 2,7.

### Beispiel 4

15 [0088] Die Polymerisation aus Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß 2,7 mg des Metalloccens 2 verwendet wurden. Es wurden 0,17 kg Polypropylen erhalten.

[0089] Die Katalysatoraktivität betrug 31 kgPP/g Metalloccen \* h. VZ = 845 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 154°C; Mw/Mn = 3,7; der mit Heptan extrahierbare Anteil beträgt 7,7 %.

### 20 Beispiel 5

[0090] Die Polymerisation aus Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß 4,3 mg des Metalloccens 2 verwendet wurden und die Polymerisationstemperatur 60°C betrug. Es wurden 0,71 kg Polypropylen erhalten.

25 [0091] Die Katalysatoraktivität betrug 74 kgPP/g Metalloccen \* h. VZ = 564 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 153°C; Mw/Mn = 3,0; der mit Heptan extrahierbare Anteil beträgt 4,6 %.

### Beispiel 6

30 [0092] Die Polymerisation aus Beispiel 1 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß 3,8 mg des Metalloccens 2 verwendet wurden und die Polymerisationstemperatur 70°C betrug. Es wurden 0,95 kg Polypropylen erhalten. Der Reaktor zeigt nur sehr dünne Beläge an Innenwand und Rührer.

[0093] Die Katalysatoraktivität betrug 125 kgPP/g Metalloccen \* h. VZ = 392 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 153°C; Mw/Mn = 2,6; der mit Heptan extrahierbare Anteil beträgt 4,1 %.

### 35 Beispiel 7

[0094] Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (40 mmol Al) zugegeben und der Ansatz bei 30°C 5 Minuten gerührt.

40 [0095] Parallel dazu wurden 2,0 mg von Verbindung 3 in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 5 minütiges Stehenlassen zur Reaktion gebracht. Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben, durch Wärmezufuhr auf die Polymerisationstemperatur von 70°C aufgeheizt (7°C/min) und das Polymerisationssystem 1 Stunde durch Kühlung bei 70°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Zusatz von 10 Ndm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>-Gas. Das überschüssige Monomer wurde abgegast, das Polymer im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0,51 kg Polypropylen.

45 [0096] Die Katalysatoraktivität betrug 255 kg (PP)/g (Metalloccen) x h.  
VZ = 365 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 154°C;  
II = 97,5 %; MFI (230/5) = 2,8 dg/min;  
M<sub>w</sub> = 517599 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,4.

### 50 Beispiel 8

[0097] Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, die Polymerisationstemperatur war jedoch 50°C. Die Katalysatoraktivität war 134 kg (PP)/g (Metalloccen) x h.

55 VZ = 517 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 159°C;  
II = 98,4 %; MFI (230/5) = 0,9 dg/min;  
M<sub>w</sub> = 786500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,4.

## EP 0 654 476 B1

### Beispiel 9

[0098] Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, das verwendete Metallocen war jedoch Verbindung 4. Die Katalysatoraktivität war 402 kg (PP)/g (Metallocen) x h.

VZ = 142 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 152°C;  
II = 96,9 %; MFI (230/5) = 86 dg/min;  
M<sub>w</sub> = 153500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0.

### Beispiel 10

[0099] Es wurde verfahren wie in Beispiel 9, die Polymerisationstemperatur war jedoch 50°C. Die Katalysatoraktivität war 176 kg (PP)/g (Metallocen) x h.

VZ = 237 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 155°C;  
II = 97,9 %; MFI (230/5) = 20 dg/min;  
M<sub>w</sub> = 301500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,7.

### Beispiel 11

[0100] Es wurde verfahren wie in Beispiel 7, das verwendete Metallocen war jedoch Verbindung 4 und die Polymerisationstemperatur war 50°C.

Die Katalysatoraktivität war 101 kg (PP)/g (Metallocen) x h.  
VZ = 476 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 157°C;  
II = 98 %; MFI (230/5) = 1,8 dg/min;  
M<sub>w</sub> = 698500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 5,8.

### Beispiel 12

[0101] Ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 Ndm<sup>3</sup> Wasserstoff und 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminloxanlösung (entsprechend 40 mmol Al) zugegeben.

[0102] Parallel dazu wurden 2,5 mg von Verbindung 3 in 15 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminloxanlösung (20 mmol Al) gelöst und durch 5 minütiges Stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben und unter Zugabe von 60 g Ethylen wurden 2 Stunden bei 60°C polymerisiert. Die Metallocenaktivität betrug 205 kg Copolymer/g Metallocen x h. Der Ethylengehalt des Copolymeren betrug 5,4 Gew.-%.

VZ = 339 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 384 000 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0, Smp. = 136°C, laut NMR-Spektroskopie wurde das Ethylen überwiegend isoliert (statistisches Copolymer) eingebaut.

### Beispiel 13

[0103] Ein trockener 150 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 80 dm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 bis 120°C gefüllt. Dann wurde der Gasraum durch 5-maliges Aufdrücken von 2 bar Propylen und Entspannen stickstofffrei gespült.

[0104] Nach Zugabe von 50 l flüssigem Propylen wurden 75 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminloxanlösung (entsprechend 100 mmol Al) zugegeben und der Reaktorinhalt auf 50°C aufgeheizt. Durch Zudosierung von Wasserstoff wurde ein Wasserstoffgehalt im Gasraum des Reaktors von 2,0 % eingestellt und später dann durch Nachdosierung während der gesamten Propylencopolymerisationszeit konstant gehalten (Überprüfung on-Line durch Gaschromatographie). 16,0 mg von Verbindung 3 wurden in 37,5 ml toluolischer Methylaluminloxanlösung (entsprechend 50 mmol Al) gelöst und nach 15 Minuten in den Reaktor gegeben.

[0105] Durch Kühlung wurde der Reaktor 11 Stunden bei 50°C Polymerisationstemperatur gehalten. Nach Abgasen von Wasserstoff und Propylen bis auf einen Propylendruck im Reaktor von 1.0 bar wurden nach Zugabe von 2.5 kg Ethylen weitere 5 Stunden bei 50°C polymerisiert. Dann wurde durch Zugabe von 2 bar CO<sub>2</sub>-Gas die Polymerisation gestoppt und das gebildete Polymere auf einer Drucknutsche vom Suspensionsmedium abgetrennt. Die Trocknung des Produktes erfolgte 24 Stunden bei 80°C/200 mbar. Es wurden 17,5 kg Blockcopolymerpulver, entsprechend einer Metallocenaktivität von 68 kg Copolymer/g Metallocen x h erhalten.

VZ = 209 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 217 500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,3; Smp. = 156°C; MFI (230/5) = 12 dg/min. Das Blockcopolymer enthielt 12,2 Gew.-% Ethylen. Die Fraktionierung ergab einen Gehalt von 28,4 Gew.-% Ethylen/Propylen-Kautschuk. Die Glastemperatur des Kautschuks war -52°C.

## EP 0 654 476 B1

### Beispiel 14

**[0106]** Beispiel 7 wurde wiederholt, zusätzlich wurden jedoch vor Zugabe des Propylens 2,5 Ndm<sup>3</sup> Wasserstoff in den Reaktor dosiert.

5 Die Metallocenaktivität war 589 kg PP/g Metallocen x h.  
VZ = 139 cm<sup>3</sup>/g; M<sub>w</sub> = 149 500 g/mol, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1,9; Smp. = 158°C.

### Beispiel 15

10 **[0107]** Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen gefüllt. Dann wurden 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung zugegeben und der Ansatz bei 30°C gerührt. Parallel dazu wurden 3,0 mg 5 in 20 cm<sup>3</sup> einer toluolischen Methylaluminioxanlösung (23 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen zur Reaktion gebracht. Die Lösung wurde dann in den Reaktor gegeben, durch Wärmezufuhr auf die Polymerisationstemperatur von 50°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem durch Kühlung 1 Stunde bei 50°C gehalten. Durch Zusatz von 20 ml Isopropanol wurde die Polymerisation gestoppt, das überschüssige Monomer abgegast und das Polymer im Vakuum getrocknet. Es wurden 0,56 kg Polypropylen erhalten. Der Reaktor zeigte im wesentlichen keine Beläge an Innenwand und Rührer.

15 **[0108]** Die Katalysatoraktivität betrug 189 kg(PP)/g (Metallocen) \* h; VZ = 449 cm<sup>3</sup>/g; Schmp. = 158°C; M<sub>w</sub> = 529500 g/mol; M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2.

20

### Beispiel 16

**[0109]** Die Polymerisation aus Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, daß 5,6 mg Verbindung 6 verwendet wurde und die Polymerisationstemperatur 70°C betrug. Es wurden 0,17 kg kautschukartiges Polypropylen erhalten. Der Reaktor zeigte im wesentlichen keine Beläge an Innenwand und Rührer.

25

**[0110]** Die Katalysatoraktivität betrug 30 kg(PP)/g (Metallocen) \* h; VZ = 80 cm<sup>3</sup>/g; isotaktische Pentaden (<sup>13</sup>C-NMR) = 58 % mmmm.

### Beispiele 17 - 22

30

**[0111]** Beispiel 12 wurde mit höheren Mengen Comonomer wiederholt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 1 zu entnehmen (statistische Copolymere und Copolymerkautschuke).

### Beispiele 23 - 32

35

Herstellung von Copolymerkautschuken und Terpolymerkautschuken.

**[0112]** Ein trockener 1,5 dm<sup>3</sup>-Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 0,75 dm<sup>3</sup> eines entaromatisierten Benzinschnitts (Exxsol DSP 100/120) gefüllt. Dann wurde der Gasraum des Reaktors durch 5maliges Aufdrücken von 2 bar Ethylen stickstofffrei gespült.

40

**[0113]** Danach wurden 2,6 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (3,5 mmol Al, p = 20) zugegeben. Unter Rühren wurde der Reaktor auf 30°C aufgeheizt (15 Minuten) und bei 500 Upm Rührgeschwindigkeit wurde durch Zugabe von Propylen und Ethylen das gewünschte Monomerverhältnis eingestellt (Partialdrücke von Propylen und Ethylen siehe Tabelle 2). Zur Herstellung von Terpolymeren wurde zusätzlich noch 5-Ethyliden-2-norbornen (Menge siehe Tabelle 2) als dritte Monomerkomponente vorgelegt.

45

**[0114]** Parallel dazu wurden 0,125 mg Metallocen 1 in 1,25 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung (1,67 mmol Al, p = 20) aufgelöst und durch 5minütiges Stehenlassen zur vollständigen Reaktion gebracht. Dann wurde die Lösung in den Reaktor gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf 50°C gebracht und 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Durch Zugabe von 2 ml Isopropanol wurde die Reaktion gestoppt. Metallocenaktivitäten und Produkteigenschaften siehe Tabelle 2.

50

### Beispiele 33 - 35

**[0115]** Beispiel 3 wurde wiederholt, verwendet wurden jedoch die Metallocene 7 (Beisp. 33), 8 (Beisp. 34) und 9 (Beisp. 35). Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

55

	12	17	18	19	20	21	22
<b>Tabelle 1</b>							
<b>Beispiel</b>	60 g Ethylen	150 g Ethylen	300 g Ethylen	500 g Ethylen	1 kg Ethylen	100 g 1-Hexen	100g 4-Methyl-1-penten
<b>Comonomer</b>							
<b>Metallocenaktivität [kg Copolymer/g Met x h]</b>	205,0	298,0	279,0	322,0	299,0	238,0	198
<b>Gehalt Comonomer im Copolymer [Gew.-%]</b>	5,4	8,9	19,8	30,0	62,4	3,8	4,6
<b>Schmelzpunkt [°C]</b>	136	103	-	-	-	132	128
<b>Glastemperatur Tg [°C]</b>	-10	-22	-38	-48	-50	-12	-11

55  
50  
45  
40  
35  
30  
25  
20  
15  
10  
5

Tabelle 2

Beispiel	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Partialdruck Propylen [bar]	2,5	2,0	1,0	1,0	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Partialdruck Ethylen [bar]	-	2,0	3,0	4,0	5,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
5-Ethyliden-2-norbornen [ml]	-	-	-	-	-	-	1,25	2,50	5,00	10,00
Metalloccenaktivität [kg Polymer/g Met x h]	80,0	118,0	159,0	149,0	201,0	121,0	102,0	138,0	96,0	89,0
VZ [cm <sup>3</sup> /g]	n.b.	129,0	132,0	120,0	114,0	104,0	69,0	58,0	63,0	65,0
Gehalt Ethylen im Polymer [Gew.-%]	-	11,5	22,0	38,0	58,0	25,0	30,0	28,0	35,0	33,0
Gehalt Ethyliden-norbornen im Polymer [Gew.-%]	-	-	-	-	-	-	2,4	4,2	5,9	8,7
Glastemperatur [°C]	n.b.	-25,4	-43,3	-47,5	-52,6	-40,6	-51,0	-51,6	-57,3	-59,8

Tabelle 3

Beispiel	33	34	35
Metalloccenaktivität [kgPP/gMet x h]	296,0	219,0	196,0
VZ [cm <sup>3</sup> /g]	54,0	294,0	269,0
Schmp. [°C]	141,0	145,0	148,0
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2,3	2,5	2,1

5

10 Beispiel 36

[0116] Verwendung eines geträgerten Metalloccens:

## a) Herstellung des geträgerten Cokatalysators

15

Herstellung des geträgerten Cokatalysators erfolgte wie in EP 578 838 beschrieben in der folgenden Weise in einem Edelstahl-Reaktor in explosionsgeschützten Ausführungen mit einem Umpumpsystem der Druckstufe 60 bar, mit Inertgasversorgung, Temperierung durch Mantelkühlung und zweitem Kühlkreislauf über einem Wärmetauscher am Umpumpsystem. Das Umpumpsystem saugte den Reaktorinhalt über einen Anschluß im Reaktorboden mit einer Pumpe an, drückte ihn in einen Mischer und durch eine Steigleitung über einen Wärmetauscher in den Reaktor zurück. Der Mischer war so geschaltet, daß sich in dem Zulauf ein verengter Rohrquerschnitt befand, wo eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit entstand, und in dessen Turbulenzzone axial und entgegen der Strömungsrichtung eine dünne Zuleitung geführt war, durch welche - getaktet - jeweils eine definierte Menge Wasser unter 40 bar Argon eingespeist werden konnte. Die Kontrolle der Reaktion erfolgte über einen Probenehmer am Umpumpkreislauf.

20

25

Im vorstehend beschriebenen Reaktor mit 16 dm<sup>3</sup> Volumen wurden 5 dm<sup>3</sup> Decan unter Inertbedingungen vorgelegt. 0,3 dm<sup>3</sup> (= 3,1 mol) Trimethylaluminium wurden bei 25°C zugefügt. Danach wurden 250 g Kieselgel SD 3216-30 (Grace AG), welche vorher bei 120°C in einem Argonfließbett getrocknet wurden, durch einen Feststofftrichter in den Reaktor eindosiert und mit Hilfe des Rührers und des Umpumpsystems homogen verteilt. Eine Gesamtmenge von 45,9 g Wasser wurde in Portionen von 0,1 cm<sup>3</sup> während 2 Stunden jeweils alle 15 Sekunden in den Reaktor gegeben. Der Druck, herrührend von Argon und den entwickelten Gasen, wurde durch Druckregelventile konstant bei 10 bar gehalten. Nachdem alles Wasser eingebracht worden war, wurde das Umpumpsystem abgeschaltet und das Rühren noch 5 Stunden bei 25°C fortgesetzt. Über eine Drucknutsche wurde das Lösungsmittel entfernt und der Cokatalysatorfeststoff mit Decan gewaschen. Dann wurde im Vakuum getrocknet. Das isolierte Feststoff enthält 18,7 Gew.-% Aluminium. 15 g dieses Feststoffes (104 mmol Al) wurden in einem rührbaren Gefäß in 100 cm<sup>3</sup> Toluol suspendiert und auf -30°C abgekühlt. Gleichzeitig wurden 200 mg Metalloccen 1 in 75 cm<sup>3</sup> Toluol gelöst und innerhalb von 30 Minuten zur Suspension zugetropft. Es wurde langsam unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt, wobei die Suspension eine rote Farbe annahm. Anschließend wurde eine Stunde bei 70°C gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Gemisch filtriert und der Feststoff 3mal mit je 100 cm<sup>3</sup> Toluol und 1mal mit 100 cm<sup>3</sup> Hexan gewaschen. Der verbleibende, hexanfeuchte Filtrückstand wurde im Vakuum getrocknet. Man erhält 14,7 g frei fließenden, hellroten, geträgerten Katalysator. Die Analyse ergab einen Gehalt von 12,7 mg Zirkonococn pro Gramm Katalysator.

30

35

40

## b) Polymerisation

45

1,0 g des unter a) hergestellten Katalysators wurden in 25 cm<sup>3</sup> eines Benzinschnittes mit dem Siedebereich 100 - 120°C suspendiert (Exxsol DSP 100/120). Parallel dazu wurde ein trockener 24 dm<sup>3</sup>-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 12 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen und mit 1,3 dm<sup>3</sup> Wasserstoff befüllt. Dann wurden 3 cm<sup>3</sup> Triisobutylaluminium (12 mmol) in 30 ml Hexan verdünnt, in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysatorsuspension in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 70°C aufgeheizt (10°C/min) und das Polymerisationssystem 1 Stunde durch Kühlung bei 70°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Zusatz von 20 ml Isopropanol. Das überschüssige Monomer wurde abgegast und das Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 2,4 kg Polypropylen-Pulver.

50

Die Fraktionierung des Polymers mittels Heptanextraktion ergab einen heptanlöslichen Anteil von 0,9 Gew.-% (VZ = 112 cm<sup>3</sup>/g) und einen unlöslichen Anteil von 99,1 Gew.-% (VZ = 469 cm<sup>3</sup>/g). Das so hergestellte Pulver enthielt keine Fines < 250 µm, der d<sub>50</sub>-Wert beträgt 980 µm.

55

## EP 0 654 476 B1

### Beispiel 37

5 [0117] 0,125 mg Metallocen 1 wurden in 1,25 ml MAO-Lösung in Toluol gelöst und 15 Minuten gerührt. Parallel hierzu wird ein inertisierter 1.5 dm<sup>3</sup> Rührreaktor mit 750 ml Dieselöl (Siedepunkt 100 - 120 °C) sowie 3,75 ml MAO-Lösung in Toluol befüllt und auf 70°C temperiert. Die Katalysator-Lösung wird zudosiert und bei 750 Upm mit 5 bar Ethylen 1 Stunde polymerisiert. Anschließend wird der Reaktor entspannt, das Polymere aus der Suspension abfiltriert, mit Aceton gewaschen und 12 Stunden im Vakuum-Trockenschrank getrocknet. Es resultieren 31 g Polyethylen, entsprechend 248 kgPE/g Metallocen / h, mit einer VZ von 520 cm<sup>3</sup>/g. Die Polydispersität  $M_w/M_n$  beträgt 2,7.

### Beispiel 38

15 [0118] Beispiel 37 wurde mit 0,125 mg Metallocen 2 wiederholt. Es resultieren 40,8 g PE, entsprechend 326 kg PE/g Metallocen/h, mit einer VZ von 720 cm<sup>3</sup>/g.  $M_w/M_n = 2,8$ .

### Beispiel 39

20 [0119] Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei zu Beginn zusätzlich 0,5 bar Wasserstoff zudosiert wurde. Es resultieren 35 g Polyethylen, mit einer VZ von 75 cm<sup>3</sup>/g.  $M_w/M_n = 2,8$

### Beispiel 40

25 [0120] Beispiel 39 wurde wiederholt, wobei zu Beginn zusätzlich 1 bar Wasserstoff zudosiert wurde. Es resultieren 28 g Polyethylen-Wachs, mit einer VZ von 22 cm<sup>3</sup>/g. Die Schmelzviskosität bei 140°C beträgt 550 mPas.  $M_w/M_n = 2,6$

### Beispiel 41

30 [0121] Beispiel 37 wurde mit 0,4 mg Metallocen 7 wiederholt. Es resultieren 25,1 g PE, entsprechend 62 kg PE/g Metallocen/h, mit einer VZ von 340 cm<sup>3</sup>/g.  $M_w/M_n = 2,8$ .

### Beispiel 42

35 [0122] Beispiel 37 wurde mit 0,125 mg Metallocen 8 wiederholt. Es resultieren 24 g PE, entsprechend 192 kg PE/g Metallocen/h, mit einer VZ von 440 cm<sup>3</sup>/g.  $M_w/M_n = 2,8$ .

### Beispiel 43

40 [0123] Beispiel 37 wurde mit 0,125 mg Metallocen 9 wiederholt. Es resultieren 30 g PE, entsprechend 240 kg PE/g Metallocen/h, mit einer VZ von 495 cm<sup>3</sup>/g.  $M_w/M_n = 2,7$ .

### Beispiel 44

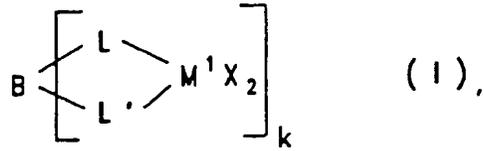
45 [0124] Beispiel 43 wurde wiederholt, wobei zusätzlich 20 ml 1-Hexen zusammen mit dem Dieselöl vorgelegt und die Reaktion nach 15 min durch Aufpressen von CO<sub>2</sub> gestoppt wurde. Es resultierten 9 g eines Ethylen/1-Hexen Copolymer, entsprechend 288 kg PE/g Metallocen/h, mit einer VZ von 250 cm<sup>3</sup>/g. Das <sup>13</sup>C-NMR zeigt 8,96 mol% Hexen.

## Patentansprüche

50 1. Mehrkernige Metallocen-Verbindung der Formel I

55

5



worin

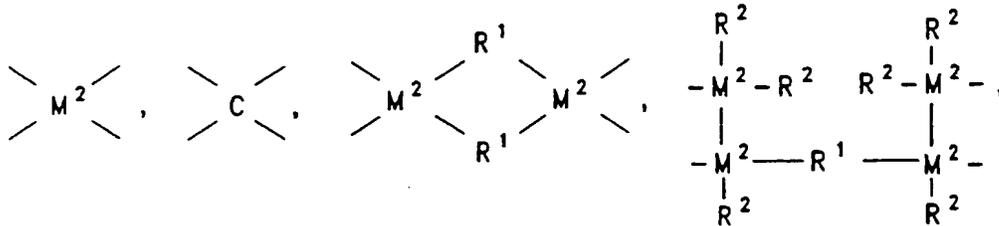
10

M<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems sind, X gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, eine OH-Gruppe, ein Halogenatom oder Pseudohalogen bedeuten,

15

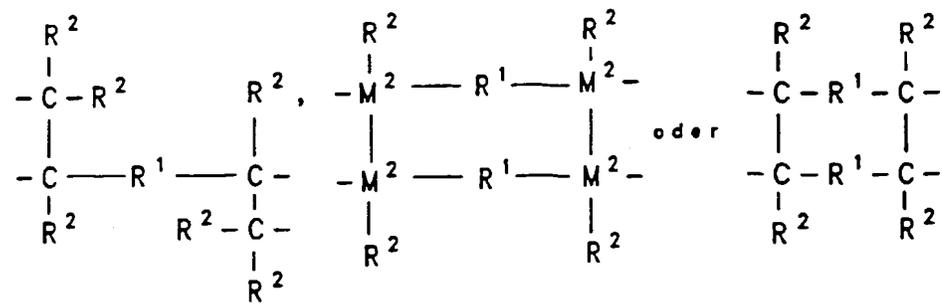
L und L' gleich oder verschieden sind und einen π-Liganden oder O, S, PR<sup>4</sup> oder NR<sup>4</sup>, worin R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>Aryl steht, bedeuten, k gleich 2 ist, wenn B

20



25

30

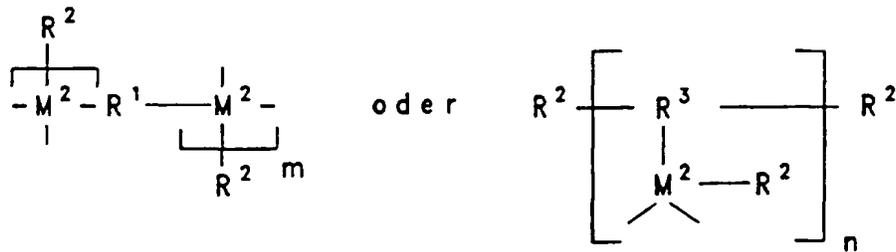


35

40

ist, und k eine ganze Zahl ≥ 2 ist, wenn B

45



50

55

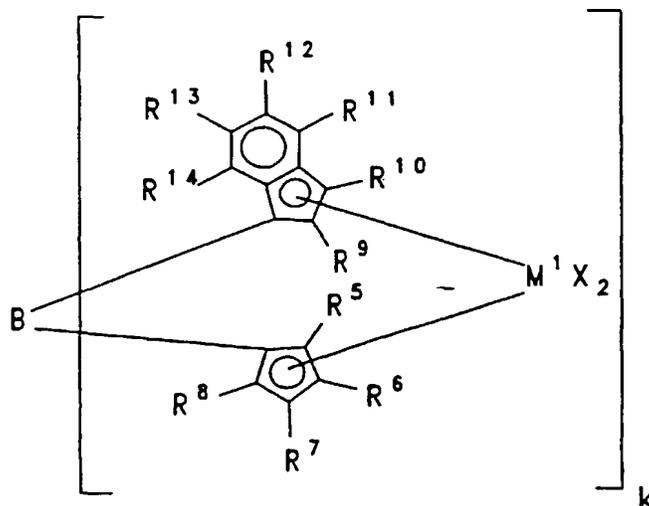
ist, wobei

R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und eine zweibindige kohlenwasserstoffhaltige Verbrückung bedeuten, die Reste R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen kohlenwasserstoffhaltiger Rest,

R<sup>3</sup> ein dreibindiger kohlenwasserstoffhaltiger Rest ist, und n gleich k und n gleich k-1 ist und

M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

## 2. Mehrkernige Metallocen-Verbindung der Formel II



Formel II

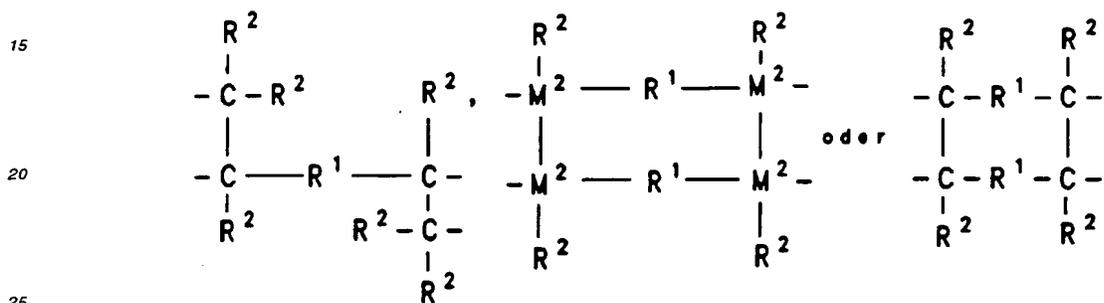
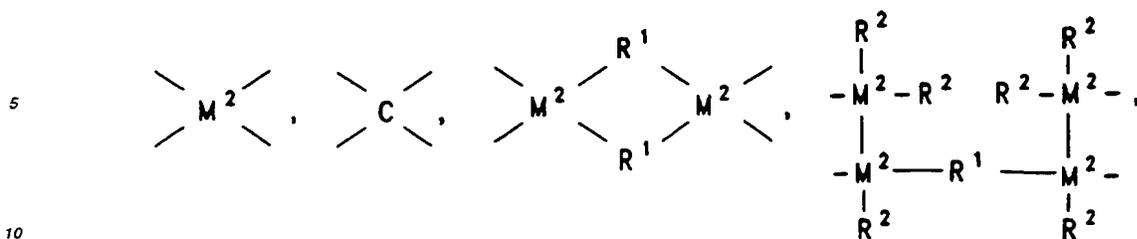
worin

M<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems sind, X gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, eine OH-Gruppe, ein Halogenatom oder Pseudohalogen bedeuten,

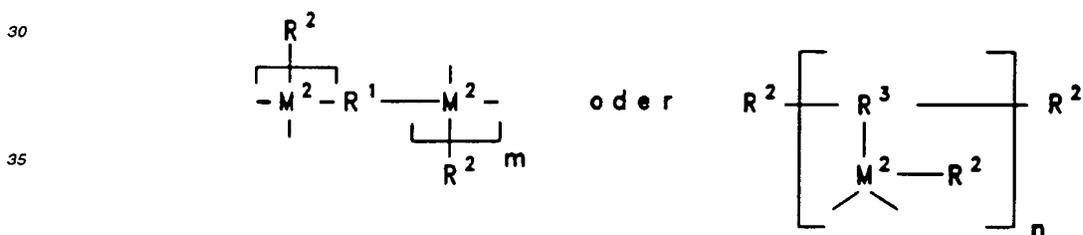
die Reste R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, einen -NR<sup>15</sup><sub>2</sub>-, -SR<sup>15</sup>-, -OSiR<sup>15</sup><sub>3</sub>-, -SiR<sup>15</sup><sub>3</sub>- oder -PR<sup>15</sup><sub>2</sub>-Rest bedeuten, worin R<sup>15</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist, oder zwei oder mehr benachbarte Reste R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

R<sup>9</sup> bis R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, die halogeniert sein kann, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Aryl-, C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe, einen -NR<sup>15</sup><sub>2</sub>-, -SR<sup>15</sup>-, -OSiR<sup>15</sup><sub>3</sub>-, -SiR<sup>15</sup><sub>3</sub>- oder -PR<sup>15</sup><sub>2</sub>-Rest bedeuten, worin R<sup>15</sup> gleich oder verschieden ist und eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe ist, oder zwei oder mehr benachbarte Reste R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein Ringsystem bilden,

k gleich 2 ist, wenn B



ist, und k eine ganze Zahl  $\geq 2$  ist, wenn B



ist, wobei

R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und eine zweibindige kohlenwasserstoffhaltige C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Verbrückung bedeuten,

die Reste R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen kohlenwasserstoffhaltigen C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Rest bedeuten,

R<sup>3</sup> ein dreibindiger kohlenwasserstoffhaltiger C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-Rest ist, und n gleich k und m gleich k-1 ist und M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist.

3. Mehrkernige Metallocen-Verbindung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß M<sup>1</sup> gleich oder verschiedenen Zirkonium oder Hafnium sind, die Reste X gleich sind und eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

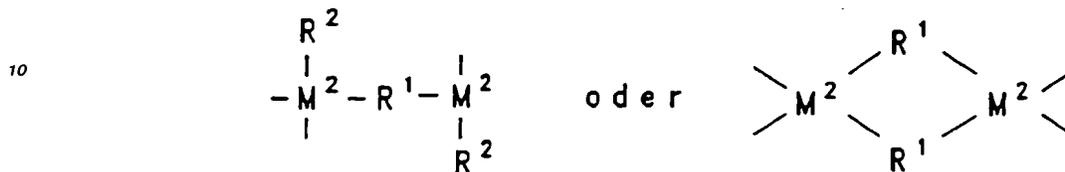
R<sup>5</sup> bis R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe oder einen SiR<sup>15</sup><sub>3</sub>-Rest, worin R<sup>15</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe ist, bedeuten, oder die Reste R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> und/oder R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> zusammen mit den sie verbindenden Atomen ein aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden,

R<sup>9</sup> bis R<sup>14</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-Arylgruppe bedeuten, oder

EP 0 654 476 B1

R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> und/oder zwei oder mehr benachbarte Reste R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> und R<sup>14</sup> zusammen mit den sie verbindenden Atomen, ein aromatisches oder aliphatisches Ringsystem bilden, k gleich 2 ist,

5 B



15

ist, wobei M<sup>2</sup> Silizium ist,

20 R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und eine zweibindige lineare oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, insbesondere 1,2-Ethandiyl, 1,3-Propandiyl, 1,4-Butandiyl, 1,6-Hexandiyl, bedeuten und die Reste R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe oder eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe bedeuten.

- 25
4. Katalysatorsystem, enthaltend mindestens eine mehrkernige Metallocen-Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-3 und mindestens einen Cokatalysator.
  5. Katalysatorsystem, enthaltend mindestens eine mehrkernige Metallocen-Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-3 und mindestens einen Cokatalysator, welches geträgert und/oder vorpolymerisiert ist.

30

  6. Verfahren zur Herstellung einer mehrkernigen Metallocen-Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen LH und L'H mit einer Base deprotoniert wird und mit einem Reagenz A2

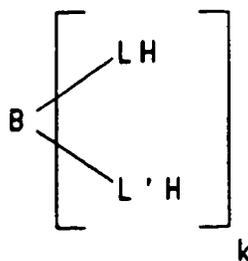
35



40

zu einer Verbindung der Formel A3 oder einem ihrer Isomeren umgesetzt werden

45



50

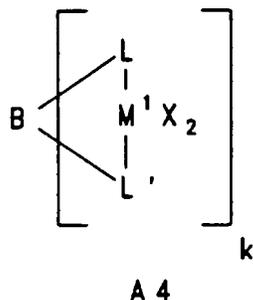
A 3

55

welche anschließend mit 2 k Äquivalenten einer Base deprotoniert wird und mit k Äquivalenten eines Metalltetrahalogenids zur Verbindung A4

5

10



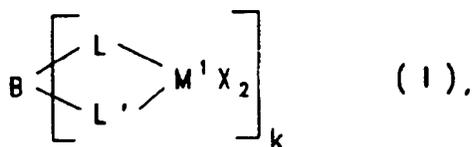
15

umgesetzt wird, die gegebenenfalls mit einem Derivatisierungsreagenz zu einer Verbindung der Formel I mit X ungleich Halogen umgesetzt werden kann.

20

7. Verfahren zur Herstellung eines Olefinpolymers durch Polymerisation mindestens eines Olefins, in Gegenwart eines Katalysators, welcher mindestens ein mehrkerniges Metallocen und mindestens einen Cokatalysator enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das mehrkernige Metallocen eine Verbindung der Formel I ist

25



30

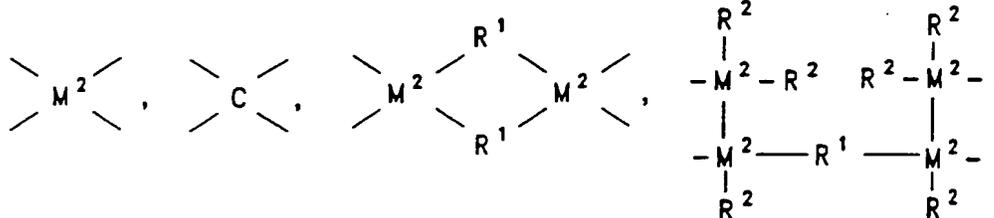
worin

35

M<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems sind, X gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl-, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxy-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl-, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxy-, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkyl-, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylaryl-, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenyl-, eine OH-Gruppe, ein Halogenatom oder Pseudohalogen bedeuten, L und L' gleich oder verschieden sind und einen π-Liganden oder O, S, PR<sup>4</sup> oder NR<sup>4</sup>, worin R<sup>4</sup> für ein Wasserstoffatom oder einen C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>-Kohlenwasserstoffrest wie C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>Aryl steht, bedeuten, k gleich 2 ist, wenn B

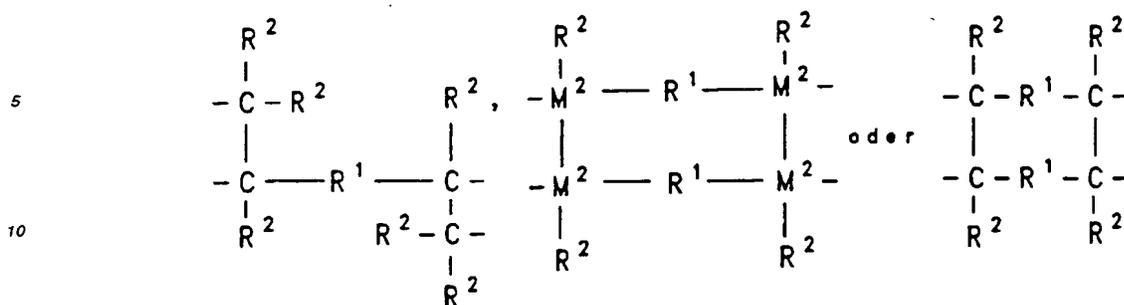
40

45

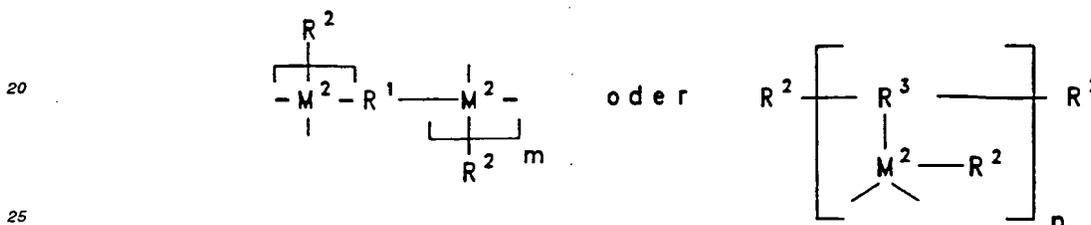


50

55



15 ist, und k eine ganze Zahl  $\geq 2$  ist, wenn B



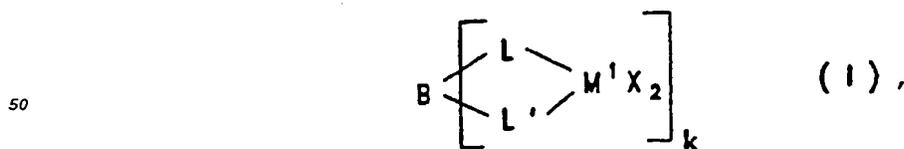
ist, wobei

30  $R^1$  gleich oder verschieden sind und eine zweibindige kohlenwasserstoffhaltige Verbrückung bedeuten, die Reste  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder einen kohlenwasserstoffhaltiger Rest,  $R^3$  ein dreibindiger kohlenwasserstoffhaltiger Rest ist, und n gleich k und m gleich k-1 ist und  $M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn ist.

- 35
8. Formteil, enthaltend mindestens ein Olefinpolymer, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 7.
9. Verwendung einer mehrkernigen Metallocen-Verbindung, gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, zur Olefinpolymerisation.
- 40

**Claims**

45 1. A polynuclear metallocene compound of the formula I



55 where

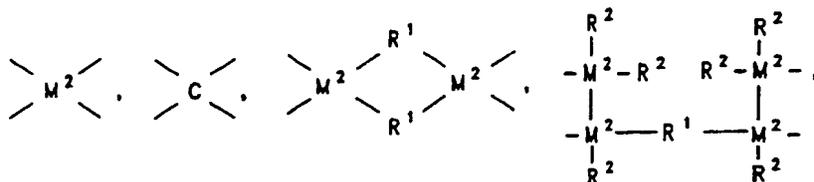
$M^1$  are identical or different and are a metal of group IVb, Vb or VIb of the Periodic Table, X are identical or different and are hydrogen, a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkyl group, a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkoxy group, a  $C_6$ - $C_{10}$ -aryl group,

EP 0 654 476 B1

a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryloxy group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-alkylaryl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-aryl-alkenyl group, an OH group, a halogen atom or pseudohalogen, L and L' are identical or different and are a II ligand or O, S, PR<sup>4</sup> or NR<sup>4</sup>, in which R<sup>4</sup> is a hydrogen atom or a C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> hydrocarbon radical such as C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl or C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-aryl, k is 2 if B is

5

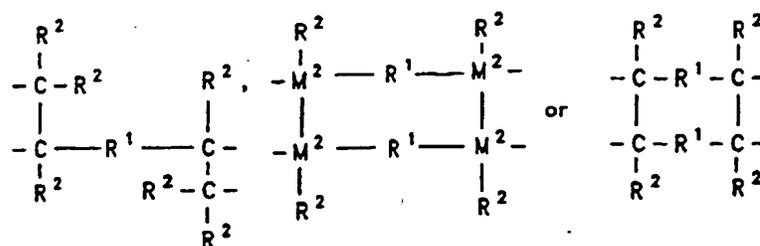
10



15

20

25

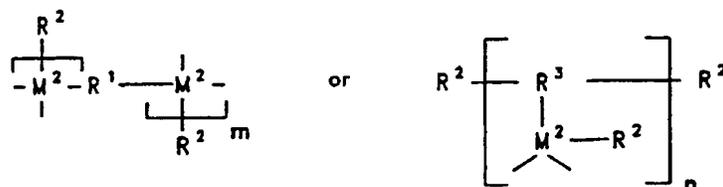


and k is an integer  $\geq 2$  if B is

30

35

40



where

45

50

55

R<sup>1</sup> are identical or different and are a divalent hydrocarbon-containing bridge structure, the radicals R<sup>2</sup> are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom or a hydrocarbon-containing radical, R<sup>3</sup> is a trivalent hydrocarbon-containing radical, and n is k and m is k-1 and M<sup>2</sup> is silicon, germanium or tin.

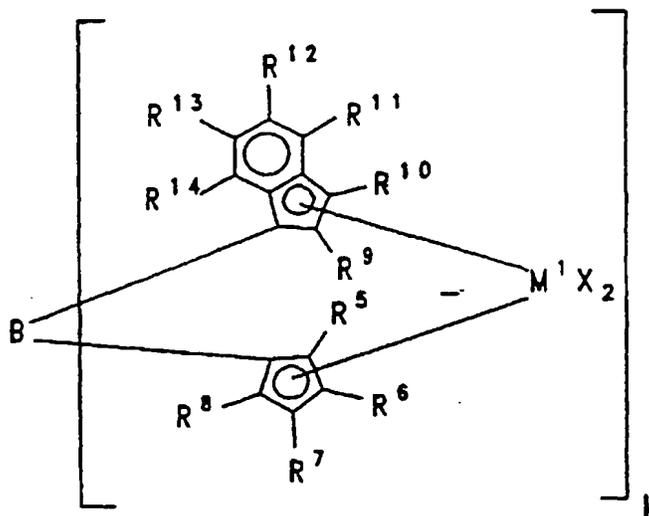
2. A polynuclear metallocene compound of the formula II

5

10

15

20



formula II,

25

where

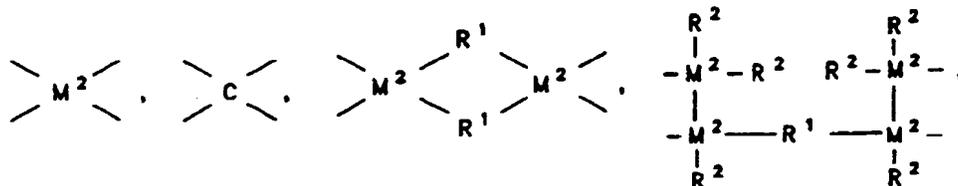
30

35

40

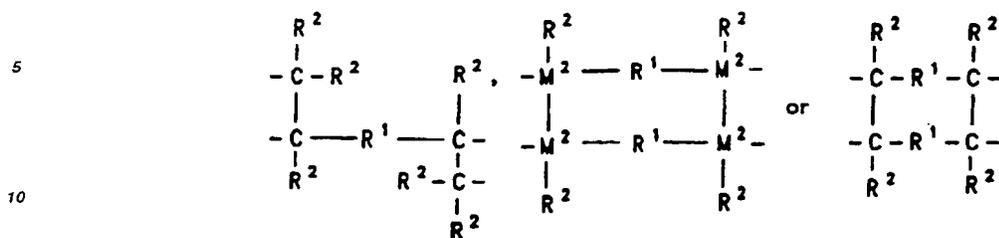
$M^1$  are identical or different and are a metal of group IVb, Vb or Vlb of the Periodic Table,  
 $X$  are identical or different and are hydrogen, a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkyl group, a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkoxy group, a  $C_6$ - $C_{10}$ -aryl group,  
 a  $C_6$ - $C_{10}$ -aryloxy group, a  $C_2$ - $C_{10}$ -alkenyl group, a  $C_7$ - $C_{40}$ -arylalkyl group, a  $C_7$ - $C_{40}$ -alkylaryl group, a  $C_8$ - $C_{40}$ -  
 aryl-alkenyl group, an OH group, a halogen atom or pseudo-halogen,  
 the radicals  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a  $C_1$ - $C_{10}$ -  
 alkyl group which can be halogenated, a  $C_6$ - $C_{20}$ -aryl group, a  $C_7$ - $C_{40}$ -arylalkyl group, a  $C_7$ - $C_{40}$ -alkylaryl group,  
 a  $C_2$ - $C_{10}$ -alkenyl group, a  $C_8$ - $C_{40}$ -arylalkenyl group, a  $-NR^{15}_2$ ,  $-SR^{15}$ ,  $-OSiR^{15}_3$ ,  $-SiR^{15}_3$  or  $-PR^{15}_2$  radical,  
 where  $R^{15}$  is identical or different and is a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkyl group or a  $C_6$ - $C_{10}$ -aryl group, or two or more adjacent  
 radicals  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  and  $R^8$  together with the atoms connecting them form a ring system,  
 $R^9$  to  $R^{14}$  are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkyl group which can  
 be halogenated, a  $C_6$ - $C_{20}$ -aryl group, a  $C_7$ - $C_{40}$ -arylalkyl group, a  $C_7$ - $C_{40}$ -alkylaryl group, a  $C_2$ - $C_{10}$ -alkenyl  
 group, a  $C_8$ - $C_{40}$ -arylalkenyl group, a  $-NR^{15}_2$ ,  $-SR^{15}$ ,  $-OSiR^{15}_3$ ,  $-SiR^{15}_3$  or  $-PR^{15}_2$  radical, where  $R^{15}$  is identical  
 or different and is a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkyl group or a  $C_6$ - $C_{10}$ -aryl group, or two or more adjacent radicals  $R^9$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  
 $R^{12}$ ,  $R^{13}$  and  $R^{14}$  together with the atoms connecting them form a ring system,  $k$  is 2, if  $B$  is

45

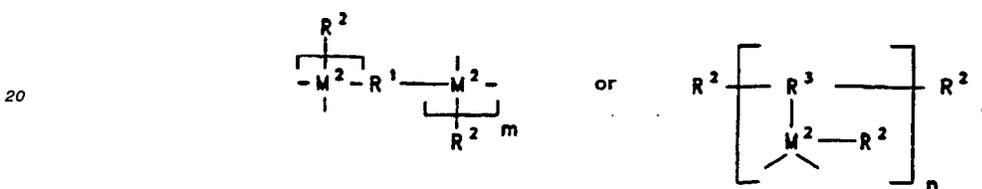


50

55



and k is an integer  $\geq 2$ , if B is



where

30  $R^1$  are identical or different and are a divalent hydrocarbon-containing  $C_1$ - $C_{40}$  bridge structure, the radicals  $R^2$  are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom or a hydrocarbon-containing  $C_1$ - $C_{40}$  radical,  $R^3$  is a trivalent hydrocarbon-containing  $C_1$ - $C_{40}$  radical, and n is k and m is k-1 and  $M^2$  is silicon, germanium or tin.

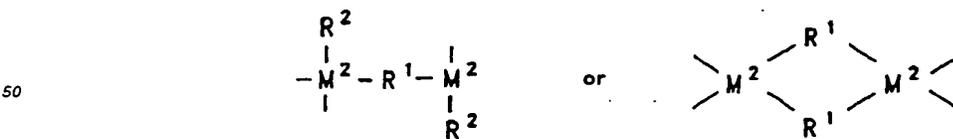
- 35 3. A polynuclear metallocene compound as claimed in claim 2, wherein  $M^1$  are identical or different and are zirconium or hafnium, the radicals X are identical and are a  $C_1$ - $C_4$ -alkyl group, a  $C_7$ - $C_{10}$ -alkylaryl group or a halogen atom,

40  $R^5$  to  $R^8$  are identical or different and are a hydrogen atom, a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkyl group, a  $C_6$ - $C_{20}$ -aryl group or a  $SiR^{15}_3$  radical, where  $R^{15}$  is a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkyl group, or the radicals  $R^5$  and  $R^6$  and/or  $R^7$  and  $R^8$  together with the atoms connecting them form an aromatic or aliphatic ring system,

45  $R^9$  to  $R^{14}$  are identical or different and are a hydrogen atom, a  $C_1$ - $C_{10}$ -alkyl group or a  $C_6$ - $C_{20}$ -aryl group, or  $R^9$  and  $R^{10}$  and/or two or more adjacent radicals  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  and  $R^{14}$  together with the atoms connecting them form an aromatic or aliphatic ring system,

k is 2,

B is



where

55  $M^2$  is silicon,

$R^1$  are identical or different and are a divalent linear or branched  $C_1$ - $C_6$ -alkyl group, in particular 1,2-ethanediyl, 1,3-propanediyl, 1,4-butanediyl or 1,6-hexanediyl and

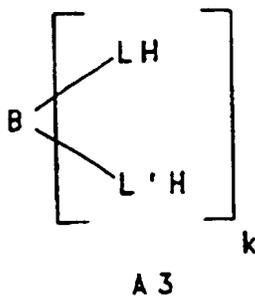
EP 0 654 476 B1

the radicals  $R^2$  are identical or different and are hydrogen, a  $C_1$ - $C_4$ -alkyl group or a  $C_6$ - $C_{10}$ -aryl group.

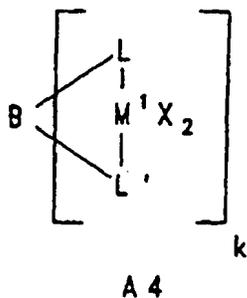
4. A catalyst system comprising at least one polynuclear metallocene compound as claimed in one or more of claims 1-3 and at least one cocatalyst.
5. A catalyst system comprising at least one polynuclear metallocene compound as claimed in one or more of claims 1-3 and at least one cocatalyst which is supported and/or prepolymerized.
6. A process for preparing a polynuclear metallocene compound as claimed in claim 1, which comprises deprotonating compounds LH and L'H with a base and reacting the deprotonated compounds with a reagent



to give a compound of the formula A3 or one of its isomers



and subsequently deprotonating this with  $2k$  equivalents of a base and reacting the deprotonated compound with  $k$  equivalents of a metal tetrahalide to give the compound A4

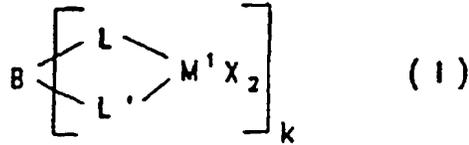


this being able, if desired, to be reacted with a derivatizing reagent to give a compound of the formula I in which X is not halogen.

7. A process for preparing an olefin polymer by polymerization of at least one olefin in the presence of a catalyst which contains at least one polynuclear metallocene and at least one cocatalyst, wherein the polynuclear metal-

locene is a compound of the formula I

5



10

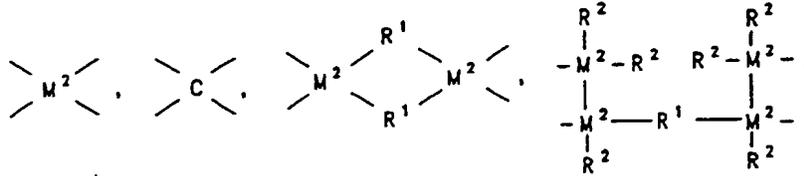
where

15

M<sup>1</sup> are identical or different and are a metal of group IVb, Vb or Vlb of the Periodic Table,  
 X are identical or different and are hydrogen, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkyl group, a C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alkoxy group, a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryl group,  
 a C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-aryloxy group, a C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkenyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-arylalkyl group, a C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-alkylaryl group, a C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-  
 aryl-alkenyl group, an OH group, a halogen atom or pseudohalogen,  
 L and L' are identical or different and are a II ligand or O, S, PR<sup>4</sup> or NR<sup>4</sup> in which R<sup>4</sup> is a hydrogen atom or a  
 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> hydrocarbon radical such as C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl or C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-aryl,  
 k is 2 if B is

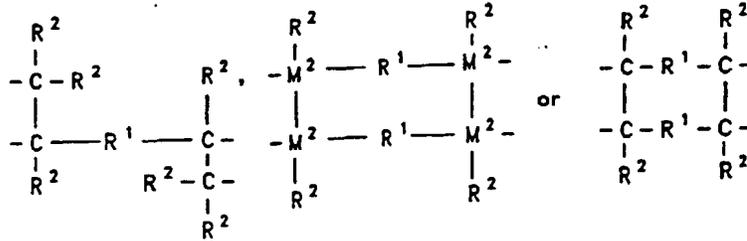
20

25



30

35

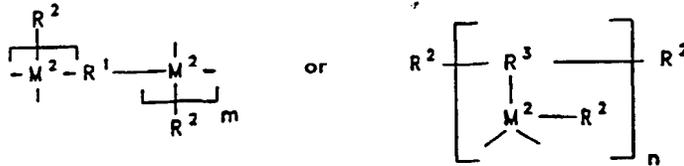


40

and k is an integer  $\geq 2$  if B is

45

50



55

where R<sup>1</sup> are identical or different and are a divalent hydrocarbon-containing bridge structure, the radicals R<sup>2</sup>  
 are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom or a hydrocarbon-containing radical,  
 R<sup>3</sup> is a trivalent hydrocarbon-containing radical, and n is k and m is k-1 and  
 M<sup>2</sup> is silicon, germanium or tin.

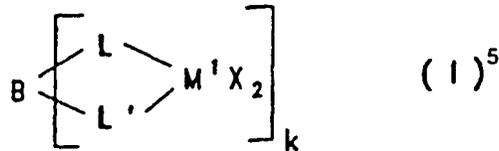
8. A shaped part comprising at least one olefin polymer prepared by the process as claimed in claim 7.  
 9. Use of a polynuclear metallocene compound as claimed in one or more of claims 1-3 for olefin polymerization.

5

Revendications

1. Composé métallocène polynucléaire de la formule I

10



15

dans laquelle

20

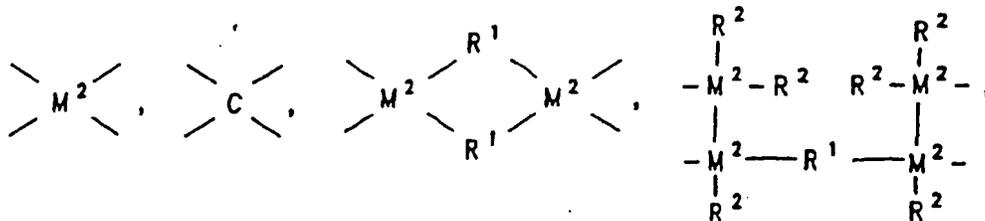
M<sup>1</sup> sont identiques ou différents et représentent un métal du groupe IV, Vb ou VI du système périodique,  
 X sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, aryloxy en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, un radical OH, un atome d'halogène ou un pseudohalogène,

25

L et L' sont identiques ou différents et représentent un π-ligand ou bien O, S, PR<sup>4</sup> ou NR<sup>4</sup>, où R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> comme un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ou aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, et

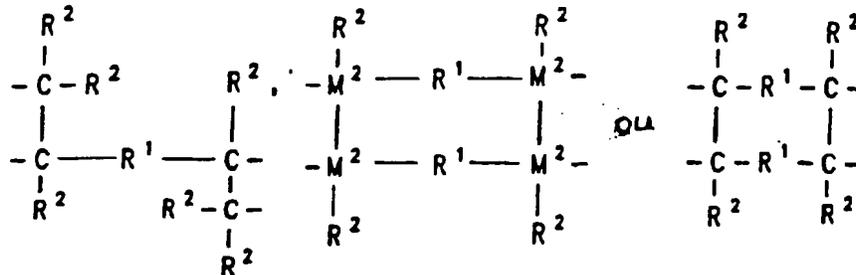
k est égal à 2 lorsque B représente

30



40

45

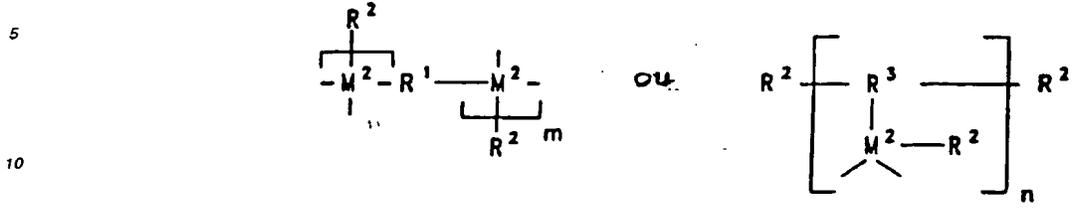


50

55

et

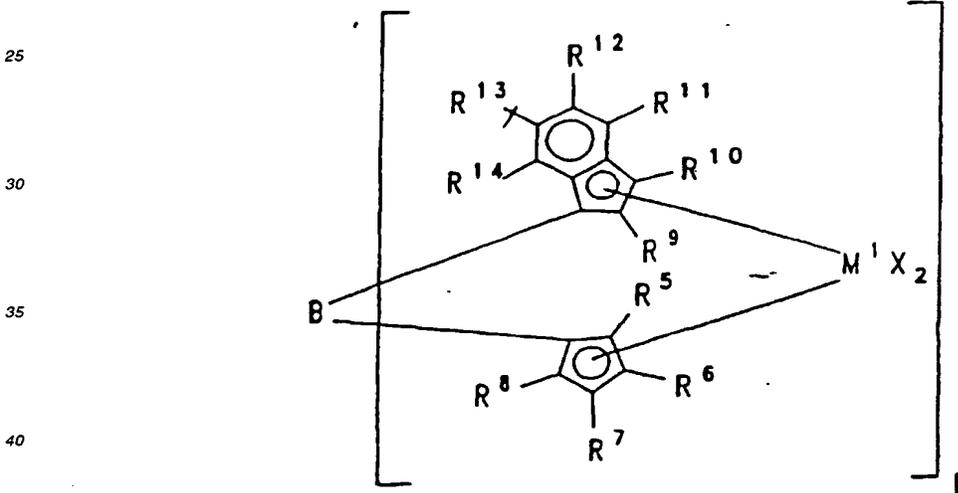
k est un nombre entier  $\geq 2$ , lorsque B représente



ist,

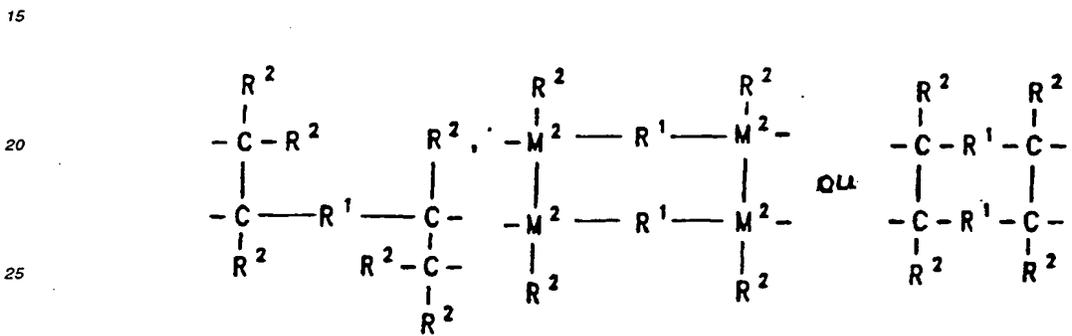
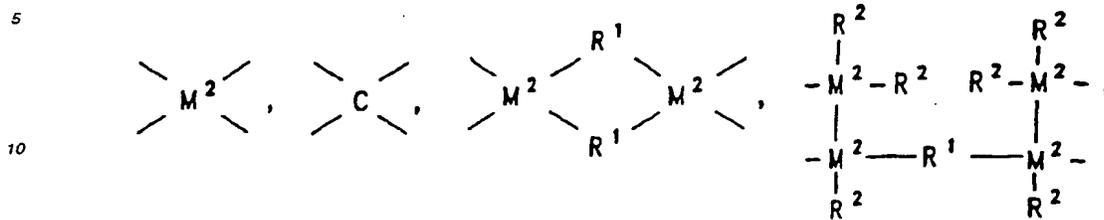
15 où R<sup>1</sup> sont identiques ou différents et représentent un pont hydrocarboné à deux liaisons, les radicaux R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical hydrocarboné, R<sup>3</sup> représente un radical hydrocarboné à trois liaisons, n est égal à k et m est égal à k-1, et M<sup>2</sup> représente le silicium, le germanium ou l'étain.

20 2. Composé métallocène polynucléaire de la formule II

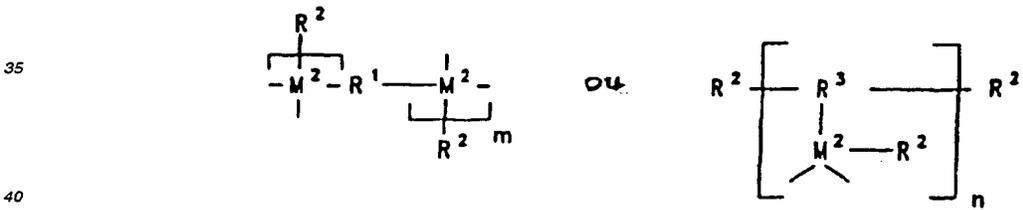


45 dans laquelle M<sup>1</sup> sont identiques ou différents et représentent un métal du groupe IVb, Vb ou VIb du système périodique, X sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, aryloxy en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, alkylaryle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, un radical OH, un atome d'halogène ou un pseudohalogène, les radicaux R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> et R<sup>8</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, qui peut être halogéné, un radical aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, alkylaryle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, un radical -NR<sup>15</sup><sub>2</sub>-, -SR<sup>15</sup>-, -OSiR<sup>15</sup><sub>3</sub>-, -SiR<sup>15</sup><sub>3</sub>- ou -PR<sup>15</sup><sub>2</sub>-, où R<sup>15</sup> sont identiques ou différents et représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, ou bien deux ou plusieurs radicaux voisins R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> et R<sup>8</sup> forment ensemble un noyau avec les atomes qui les relie, R<sup>9</sup> à R<sup>14</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, qui peut être halogéné, un radical aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, un radical -NR<sup>15</sup><sub>2</sub>-, -SR<sup>15</sup>-, -OSiR<sup>15</sup><sub>3</sub>-, -SiR<sup>15</sup><sub>3</sub>- ou -PR<sup>15</sup><sub>2</sub>-, où R<sup>15</sup> sont identiques ou différents et représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, ou bien deux ou plusieurs radicaux voisins R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> et R<sup>14</sup> forment un noyau avec les atomes qui les relie,

k est égal à 2 lorsque B représente

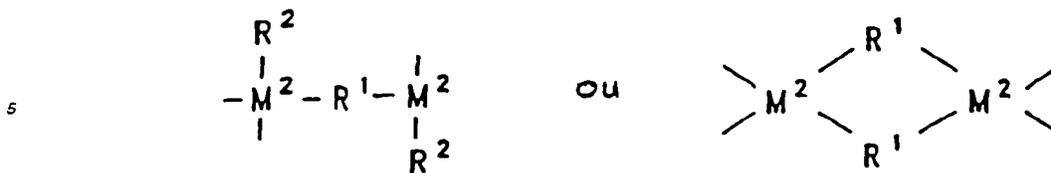


30 et k est un nombre entier ≥ 2 lorsque B représente



45 ist, où R<sup>1</sup> sont identiques ou différents et représentent un pont hydrocarboné à deux liaisons en C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>, les radicaux R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>. R<sup>3</sup> représente un radical hydrocarboné à trois liaisons en C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>. n est égal à k et m est égal à k-1, et M<sup>2</sup> représente le silicium, le germanium ou l'étain.

50 3. Composé de métallocène polynucléaire selon la revendication 2, caractérisé en ce que M<sup>1</sup> sont identiques ou différents et représentent le zirconium ou l'hafnium, les radicaux X sont identiques et représentent un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical alkylaryle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> ou un atome d'halogène, R<sup>5</sup> à R<sup>8</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un radical aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> ou un radical SiR<sup>15</sup><sub>3</sub>, où R<sup>15</sup> représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, ou bien les radicaux R<sup>5</sup> et R<sup>6</sup> et/ou R<sup>7</sup> et R<sup>8</sup> forment ensemble un noyau aromatique ou aliphatique avec les atomes qui les composent, R<sup>9</sup> à R<sup>14</sup> sont identiques ou différents et  
55 représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ou aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, ou bien R<sup>9</sup> et R<sup>10</sup> et/ou deux radicaux voisins R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup> et R<sup>14</sup> forment ensemble un noyau aromatique ou aliphatique avec les atomes qui les composent, k est égal à 2, B représente



10 où  $M^2$  représente le silicium,  $R^1$  sont identiques ou différents de représentent un radical alkyle à deux liaisons en  $C_1-C_6$ , linéaire ou ramifié, en particulier un radical 1,2-éthanediyle, 1,3-propanediyle, 1,4-butanediyle ou 1,6-hexanediyle, et les radicaux  $R^2$  sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$  ou aryle en  $C_6-C_{10}$ .

- 15 4. Système catalytique contenant au moins un composé métallocène polynucléaire selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3 et au moins un cocatalyseur.
5. Système catalytique contenant au moins un composé métallocène polynucléaire selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3 et au moins un cocatalyseur, lequel peut être supporté et/ou prépolymérisé.
- 20 6. Procédé de préparation d'un composé métallocène polynucléaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que les



30 composés LH et L'H sont déprotonés par une base et convertis au moyen d'un réactif en un composé de la formule A3

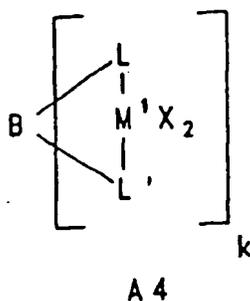


50 ou l'un de ses isomères, qui est ensuite déprotoné par 2 k équivalents d'une base et convertis par k équivalents d'un tétrahalogénure métallique en un composé A4

55

5

10



15

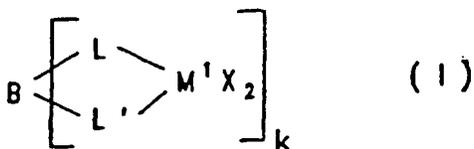
qui peut éventuellement être converti au moyen d'un agent de dérivation en un composé de la formule I avec un halogène différent de X.

20

7. Procédé de préparation d'un polymère oléfinique par polymérisation d'une oléfine, en présence d'un catalyseur, lequel contient au moins un métallocène polynucléaire et au moins un cocatalyseur, caractérisé en ce que le métallocène polynucléaire est un composé de la formule I

25

30



dans laquelle

35

M<sup>1</sup> sont identiques ou différents et représentent un métal du groupe IV, Vb ou VI du système périodique,  
 X sont identiques ou différents et représentent l'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, aryloxy en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, alcényle en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, arylalkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>, arylalcényle en C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>, un radical OH, un atome d'halogène ou un pseudohalogène.

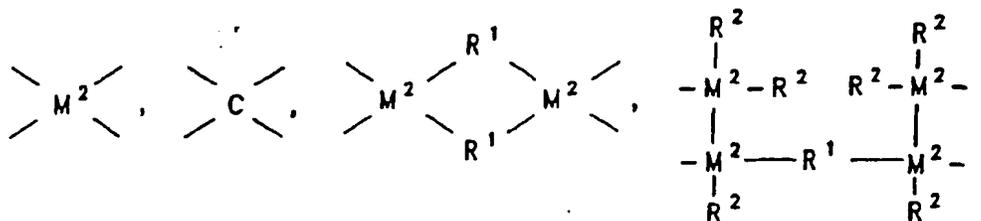
40

L et L' sont identiques ou différents et représentent un π-ligand ou bien O, S, PR<sup>4</sup> ou NR<sup>4</sup>, où R<sup>4</sup> représente un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> comme un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> ou aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, et

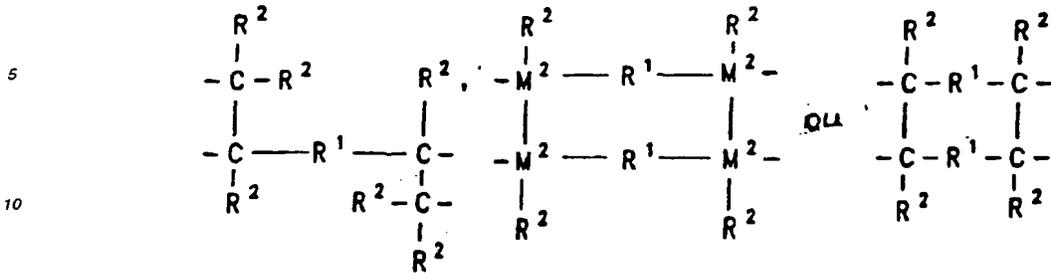
45

k est égal à 2 lorsque B représente

50

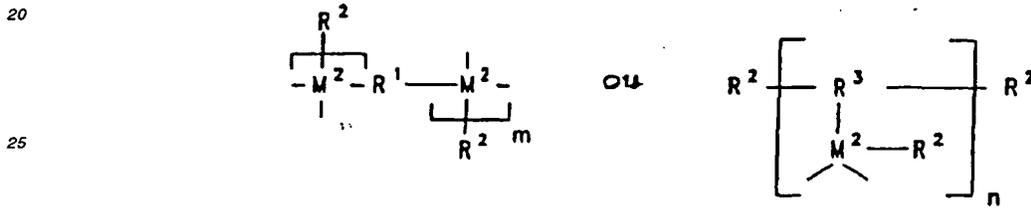


55



15 et

k est un nombre entier  $\geq 2$ , lorsque B représente



30 ist,

où R<sup>1</sup> sont identiques ou différents et représentent un pont hydrocarboné à deux liaisons, les radicaux R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent un atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou un radical hydrocarboné, R<sup>3</sup> représente un radical hydrocarboné à trois liaisons, n est égal à k et m est égal à k-1, et M<sup>2</sup> représente le silicium, le germanium ou l'étain.

35

8. Corps façonnés, contenant au moins un polymère oléfinique, préparé par le procédé selon la revendication 7.
9. Utilisation d'un composé métallocène polynucléaire selon une ou plusieurs des revendications 1 à 3, pour la polymérisation d'oléfines.

40

45

50

55

**EP0654476 A1**

**Metallocenes, their preparation and use as catalysts**

**HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**

**Inventor(s):**Küber, Frank, Dr. ;Aulbach, Michael, Dr. ;Bachmann, Bernd, Dr. ;Spaleck, Walter, Dr. ;Winter, Andreas, Dr.

**Application No.** EP94118188 A1 EP, **Filed** 19941118, **A1 Published** 19950524

**Abstract:** The present invention relates to a polynuclear metallocene compound of the formula I a process for its preparation and its use as a catalyst for olefin polymerisation.

**Int'l Class:** C07F01700; C08F01000 C08F004642

**Priority:** DE 4340018 19931124 DE 4344708 19931227 DE 4344687 19931227

**Designated States:** AT BE DE ES FR GB IT NL SE

**Patents Cited:**

EP0528041 (AD) [0]

**Non-Patent Citations:**

- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 17, 26. Oktober 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 171698x, INOUE, N. ET AL. 'PREPARATION OF TRANSITION METAL COMPOUNDS AS CATALYSTS FOR POLYMERIZATION OF .ALPHA.- OLEFINS' Seite 870 ; & JP-A-0 491 095 (MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.)
- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 12, 21. September 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 112257e, INOUE, N. ET AL. 'PREPARATION OF SYNDIOTACTIC POLYOLEFINS' Seite 12 ; & JP-A-0 485 310 (MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.)
- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 117, no. 10, 7. September 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 91047u, INOUE, N. ET AL. 'SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE PREPARED WITH METALLOCENE CATALYSTS' Seite 17 ; & JP-A- 0 480 214 (MITSUI TOATSU KAGAKU K.K.)

**Patents Citing This One (13):**

EP0718324A2	19960626 MITSUI PETROCHEMICAL INDUSTRIES, LTD. Ethylene copolymer rubber composition and process for its preparation
WO9920637A1	19990429 SRI INTERNATIONAL METALLOCENE CATALYSTS AND PREPARATION AND USE
EP0718324B1	20010321 MITSUI CHEMICALS, INC. Ethylene copolymer rubber composition and process for its preparation
EP0780396A1	19970625 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Process for depleting by-products in reaction mixtures
EP0739897A1	19961030 HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Polynuclear metallocene compound, process for preparing it and its use as catalyst
WO9749712A2	19971231 ALBEMARLE CORPORATION PRODUCTION OF BRIDGED METALLOCENE COMPLEXES AND INTERMEDIATES THEREFOR

EP0780396B1 20021002 Basell Polyolefine GmbH  
Process for depleting by-products in reaction mixtures

WO9920665A1 19990429 SRI INTERNATIONAL  
PREPARATION OF MULTIMODAL POLYMER COMPOSITIONS USING  
MULTINUCLEAR METALLOCENE CATALYSTS

EP0985676A1 20000315 INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTECHINESE  
PETROLEUM CORPORATION Taiwan Synthetic Rubber Corporation  
Dinuclear metallocene catalyst for preparing high molecular weight olefin polymer

US6262197B1 20010717 Targor GmbH  
Multinuclear metallocene compound, a process for its preparation and its use as  
catalyst

WO2003050131A1 20030619 EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.  
METALLOCENES AND CATALYST COMPOSITIONS DERIVED THEREFROM

EP0985677A1 20000315 INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTECHINESE  
PETROLEUM CORPORATION Taiwan Synthetic Rubber Corporation  
Dinuclear metallocene catalyst for olefin polymerization

DE19544828A1 19970605 Hoechst AG  
{n/a}